

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Parametrização de Campo de Força Derivado de Cálculos
Mecânico-Quânticos para o Cristal Líquido 4-Ciano-4'-Pentilbifenila**

Matheus Rychescki Jacobs

Orientador: Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MATHEUS RYCHESCKI JACOBS

**Parametrização de Campo de Força Derivado de Cálculos
Mecânico-Quânticos para o Cristal Líquido 4-Ciano-4'-Pentilbifenila**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto
Orientador

Porto Alegre, Agosto/2017.

DEDICATÓRIA

A Filipi Jacobs, meu irmão.

*“Tenha vergonha de morrer até você ter conquistado
algo significativo para a humanidade.”*

Horace Mann

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, e sobretudo, ao meu pai e minha mãe e aos demais familiares pelo apoio e incentivo demonstrado nesses anos.

Aos meus amigos, pelas palavras de incentivo e motivação, e um agradecimento especial ao Igor, à Debora e à Laura.

Aos meus colegas do Laboratório de Química Teórica da UFRGS, Jesse, Sandro, Leandro, Tiago, Vanessa, Willian, Josene e outros colegas, pelo acolhimento, parceria e conselhos dados nesses anos. Em especial ao Icaro, pela parceria, amizade e pelos momentos de descontração.

Aos professores desta universidade, pelo excepcional ensino que me proporcionaram e pela oportunidade de aprimorar meus conhecimentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paolo R. Livotto, pela oportunidade, amizade, paciência e por ter me instruído de forma única.

Ao Prof. Dr. Eduardo F. Laschuk, pela amizade, ensinamentos e inspiração.

Ao Dr. Giacomo Prampolini, do *Istituto di Chimica dei Composti Organometallici* (ICCOM) do *Consiglio Nazionale delle Ricerche* (CNR), pela extrema eficiência e ajuda prestada neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ivo Cacelli do *Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale* da *Università di Pisa* pela ajuda prestada neste trabalho.

A todas pessoas que, diretamente ou indiretamente, me ajudaram ao longo dos anos a alcançar este objetivo.

Agradeço à CAPES, pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de mestrado.

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 LINHA DO TEMPO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS | 3 |
| 1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS NA MEDICINA | 4 |
| 1.2.1 BIOSENSORES UTILIZANDO CRISTAIS LÍQUIDOS NA FASE NEMATICA | 4 |
| 1.3 DINÂMICA MOLECULAR NO ESTUDO ESTRUTURAL DE SISTEMAS | 5 |
| 1.4 MÉTODOS QUANTO-MECÂNICOS PARA SISTEMAS COM ELEVADO NUMERO DE ELÉTRONS | 5 |
| 1.5 CAMPOS DE FORÇA DE PRIMEIRA SE SEGUNDA GERAÇÃO | 7 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 10 |
| 2.1 ABORDAGEM QUANTO-MECÂNICA PARA ENERGIA INTERMOLECULAR | 10 |
| 2.2 ENERGIA DE UM CAMPO DE FORÇA | 12 |
| 2.2.1 ENERGIA DE ESTIRAMENTO | 12 |
| 2.2.2 ENERGIA DE DEFORMAÇÃO ÂNGULAR | 14 |
| 2.2.3 ENERGIA DOS DIEDROS | 14 |
| 2.2.4 POTENCIAIS NÃO LIGANTES INTRAMOLECULARES | 15 |
| 2.2.5 ENERGIA DE TERMOS CRUZADOS | 16 |
| 2.2.6 ENERGIA INTERMOLECULAR | 17 |
| 2.3 ENERGIA INTERMOLECULAR VS ENERGIA DE LIGAÇÃO | 18 |
| 2.4 CRISTAIS LÍQUIDOS | 19 |
| 2.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARAMETROS INTRAMOLECULARES | 20 |
| 2.6 PARAMETRIZAÇÃO INTERMOLECULAR | 21 |
| 2.6.1 OTIMIZAÇÃO DOS PARAMETROS INTERMOLECULARES | 21 |
| 2.6.2 AMOSTRAGEM (ÍNDICE DE DIFERENCIAÇÃO) | 22 |
| 3. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL | 26 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 4.1 RESULTADOS INTRAMOLECULARES | 33 |
| 4.2 RESULTADOS INTERMOLECULARES | 42 |
| 4.3 CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTRUTURAIS | 46 |
| 4.3.1 DENSIDADE | 46 |
| 4.3.2 VARIAÇÃO ÂNGULAR DO 5CB | 48 |
| 4.3.3 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICO | 49 |
| 4.3.4 ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA DIFUSÃO | 50 |
| 5. CONCLUSÃO | 52 |
| 6. REFÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS | 55 |
| APÊNDICES | 61 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: (a) Representação de uma molécula do tipo rod-like. (b) representação de uma molécula do tipo disk-like | 2 |
| Figura 2: Representação de transições entre os estados sólido, Esmético C, Esmético A, Nemático e Líquido Isotrópico, respectivamente..... | 2 |
| Figura 3: Sítios de equivalência criados para o 5CB. Onde TP indica uma tripla ligação entre Nitrogênio e Carbono..... | 25 |
| Figura 4: Comparação das varreduras feitas pelo JOYCE, GAUSSIAN09 e Mecânica molecular..... | 36 |
| Figura 5: Comparação dos modos normais gerado pelo JOYCE e os gerados pelo GAUSSIAN09 (QM) onde foi obtido um desvio padrão de 81.45 cm^{-1} | 38 |
| Figura 6: Avaliação da densidade do 5CB em diferentes temperaturas. As linhas tracejadas na vertical são as temperaturas de transição S-N e N-I, respectivamente..... | 43 |
| Figura 7: Variação angular do vetor formado pelos átomos N-C4-Ct função da temperatura. As linhas tracejadas na vertical indicam são as temperaturas de transição S-N e N-I, respectivamente..... | 45 |
| Figura 8: Variação angular do vetor formado pelos átomos C7-C8-Ct em função da temperatura. As linhas tracejadas na vertical indicam são as temperaturas de transição S-N e N-I, respectivamente..... | 45 |
| Figura 9: Variação da energia de ativação para difusão em diferentes temperaturas. As linhas tracejadas na vertical indicam as temperaturas de transição S-N e N-I, respectivamente..... | 48 |
| Figura 10: MSD do 5CB em diferentes temperaturas..... | 49 |

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|---|----|
| Esquema 1: Metodologia usada para parametrização de um QMD-FF..... | 9 |
| Esquema 2: Estratégia de parametrização adotada pelo programa PICKY..... | 28 |
| Esquema 3: Parâmetros utilizados na amostragem dos dímeros durante os ciclos dois, três, quatro e cinco. Os raios estão em Å, energias em kJ/mol, DI em porcentagem..... | 30 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Parametros de estiramento do 5CB. * N=Cn é representado aqui como uma ligação dupla, mas apenas de uma forma pictórica. Ligações do tipo Ca=Cb e Cb=Ca foram representadas apenas por um dos pares, uma vez que são equivalentes..... | 32 |
| Tabela 2: Parametros de torsão angular do 5CB. * N=Cn é representado aqui como uma ligação dupla, mas apenas de uma forma pictórica. Ligações do tipo Ca=Cb=Cc e Cc=Cb=Ca foram representadas apenas por um dos pares, uma vez que são equivalentes..... | 34 |
| Tabela 3: Parametros de torsão angular dos diedros rígidos do 5CB tratados com potencial harmônico. Diedros com * são diedros impróprios. Diedros equivalentes foram representados apenas por um exemplo, uma vez que os mesmos são equivalentes..... | 35 |
| Tabela 4: Parametros de torsão angular dos diedros flexíveis do 5CB tratados com uma s. Diedros equivalentes foram representados apenas por um exemplo, uma vez que os mesmos são equivalentes..... | 35 |
| Tabela 5: Nomeação dos diedros que foram realizados os varredura com uma variação de 30° por varredura..... | 36 |
| Tabela 6: Interações não ligantes intramoleculares empregadas no 5CB..... | 37 |
| Tabela 7: σ_p é o desvio padrão do PICKY em kJ/mol, ΔP é o critério de convergência, que mede a diferença (em kJ/mol) entre as IPES dos CFs de dois ciclos consecutivos, ρ é a densidade (kg/m ³) a 340K..... | 38 |
| Tabela 8: Porcentagem máxima permitida em cada ciclo para a variação dos parâmetros intermoleculares..... | 39 |
| Tabela 9: Comparação entre máximos e mínimos das superfícies de energia potencial dos ciclos n e (n-1). Ciclo 0 é considerado apenas a etapa de equilibrar o sistema..... | 41 |
| Tabela 10: Parâmetros intermoleculares finais para os tipos de átomos do 5CB obtidos através do processo de parametrização descrito na secção 3. Nota-se que as cargas dos átomos C3 e C4 foram mantidas nulas para que o sistema possa carta total igual a zero..... | 42 |
| Tabela 11: Comparação entre as densidades geradas neste trabalho com valores anteriores. Os valores de densidades estão em kg/m ³ . ρ a 300K é referente a fase nemática e ρ a 320K é referente a fase isotrópica..... | 43 |
| Tabela 12: Comparação de valores do coeficiente de expansão térmico do 5CB a 320K..... | 46 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|---|
| 5CB | 4-Ciano-4'-Pentilbifenil |
| LCD | Liquid Crystal Display |
| DM | Dinâmica Molecular |
| STMV | Satellite Tobacco Mosaic Virus |
| DFT | Density Functional Theory |
| QMD-FF | Quantum-Mechanically Derived Force Field |
| CF | Campo de Força |
| OPLS | Optimized Potentials for Liquid Simulations |
| SAPT | Symmetry Adapted Perturbation Theory |
| DI | Differentiability Index |
| RMSD | Root Mean Square Deviation |
| MSD | Mean Square Displacement |
| MePhAn | Meso Phase Analyzer |

RESUMO

Parametrização de Campo de Força Derivado de Cálculos Mecânico-Quânticos para o Cristal Líquido 4-Ciano-4'-Pentilbifenil

Simulações de Dinâmica Molecular tornaram-se uma ferramenta indispensável no estudo de sistemas em fase condensada, incluindo sistemas líquido-Cristalinos, e na predição de propriedades dinâmicas. Cristais líquidos possuem um leque enorme de aplicações, mas o estudo teórico destes sistemas torna-se complicado devido ao seu tamanho, ao método utilizado para obtenção dos parâmetros do campo de força e, principalmente, à transferibilidade dos parâmetros para outro estado termodinâmico. Tendo isso em vista, este trabalho propõe uma metodologia para parametrizar campos de força derivados de cálculos mecânico-quânticos que possuam um grau de transferibilidade confiável. O sistema escolhido neste trabalho foi o 4'-Pentil- 4-Carbonitrila, também conhecido como 5CB, pois o mesmo já é utilizado em diversos aparelhos óptico-eletrônicos; a parametrização intramolecular foi feita com o programa JOYCE, e a intermolecular, com o programa PICKY. Os parâmetros intramoleculares obtidos mostraram uma boa descrição da geometria interna do sistema, contribuindo para a parametrização intermolecular, a qual obteve uma excelente descrição de propriedades termodinâmicas. Este trabalho corrobora para a hipótese de que campos de força derivados de cálculos mecânico-quânticos podem descrever diferentes fases termodinâmicas com um alto grau de confiabilidade.

Palavras-chaves: Cristal Líquido, Campo de Força, JOYCE, PICKY

ABSTRACT

Parametrization of Quantum Mechanical derived Force Field for the Liquid Crystal 4-Cyano-4'-Pentylbiphenyl

Simulations using Molecular dynamics have become a powerful tool in the study of systems in condensed phase, including liquid-crystalline systems, and in the prediction of dynamical properties. Liquid Crystals have many applications, but the theoretical study of these systems is more complex because of their size, the method that was used in the force field parametrization and, mainly, because in most of the cases parameters cannot be transferred to another thermodynamical state. With that in mind, this work propose a methodology to parametrize force fields derived from quantummechanical calculations and which can be transferred to other thermodynamical state without losing important information. The chosen system in this work was the 4-Cyano-4'-Pentylbiphenyl, also known as 5CB, which have been used in many optical-electronic device and the intramolecular parametrization was done with the JOYCE program and the program PICKY was used in the intermolecular parametrization. The intramolecular parameters obtained show a good description of the internal geometry, contributes to the intermolecular parametrization, with we obtained an accurate description of the thermodynamical and physical chemical properties. This work corroborate to the hypothesis that force field derived from quantum-mechanical calculations can describe different thermodynamical states without losing important information.

Key-Words: Liquid Crystals, Force Field, JOYCE, PICKY.

1 INTRODUÇÃO

Materiais na natureza podem ser divididos em três diferentes fases, ou estados da matéria, dependendo da mobilidade que cada átomo ou molécula apresenta. A fase sólida, onde forças intermoleculares fazem com que os átomos possuam posições fixas, ordem, e uma periodicidade bem definida. Porém, na fase líquida as moléculas ainda se encontram aglomeradas, mas não possuem mais uma estrutura fixa, não há mais nenhum grau de ordem e nenhuma periodicidade, podendo assim assumir qualquer forma. Assim como no líquido, a fase gasosa não possui forma fixa e apresenta baixa resistência a compressão, uma vez que há espaço significativo entre os átomos, ou moléculas, para se aproximarem.

Apesar dessas três fases serem bem definidas, a transição entre elas em alguns materiais não é linear e clara e existem um grande número de outras fases intermediárias. Uma categoria de moléculas que apresentam transições intermediárias é os cristais líquidos. Tais moléculas possuem uma ordem e periodicidade semelhante, ou levemente menor, que a de um sólido mas interagem com campos magnéticos, elétricos e possuem propriedades ópticas semelhantes à de um líquido.

Cristais Líquidos são muito conhecidos atualmente por suas diversas aplicações: tanto na ciência e na tecnologia por cientistas, quanto em sua ampla utilização - em televisões, calculadoras, relógios e outros aparelhos eletrônicos - por pessoas em geral. Contudo o conhecimento da existência desta classe de moléculas não é recente. Tais moléculas existem há, aproximadamente, 128 anos, e, desde a sua descoberta, diversos estudos foram e estão sendo realizados para melhor o entendimento sobre elas¹.

O aparecimento de um cristal líquido e suas fases, também conhecidas como mesofases, ocorre entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, podendo apresentar diferentes conformações e orientações moleculares em cada mesofase, com diferentes comprimentos e larguras. Esses cristais podem ser divididos em duas categorias: a primeira são os liotrópicos, os quais consistem em dois ou mais componentes que exibem as propriedades líquido-cristalinas em certas concentrações específicas. Muitas moléculas anfifílicas, que possuem uma parte hidrofílica e uma

parte hidrofóbica, possuem fases líquido-cristalinas liotrópicas dependendo do volume das regiões hidrofílicas e hidrofóbicas; o exemplo mais comum desta categoria de cristal líquido é o sabão. A segunda categoria são os termotrópicos, os quais as transições entre mesofases dependem da faixa de temperatura em que se encontram. Se a temperatura for muito alta, a agitação térmica destrói o ordenamento líquido-cristalino das moléculas, e, se a temperatura for muito baixa, a maioria dos materiais tornar-se-á um cristal. Grande parte dos cristais líquidos termotrópicos são compostos de moléculas do tipo *rod-like* (cilíndrica) e são os mais aplicados em aparelhos óptico-eletrônicos. A Figura 1, a seguir, mostra uma representação da forma *rod-like* e *disk-like*

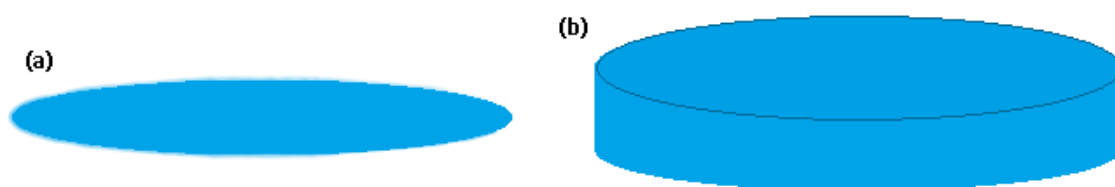
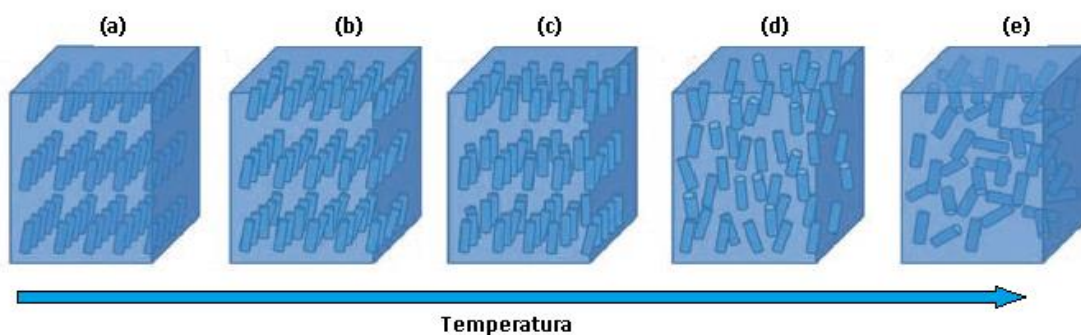


Figura 1 - Representação de uma molécula do tipo *rod-like* (a) e representação de uma molécula do tipo *disk-like* (b)

Muitos cristais líquidos termotrópicos apresentam diferentes fases conforme a temperatura varia. Em específico, cristais líquidos tipo *rod-like*, às vezes chamados de mesogênicos, apresentam diferentes fases esméticas, seguidas por uma fase nemática antes de assumirem a forma de líquido isotrópico conforme a temperatura aumenta, como é mostrado na figura 2.



- Figura 2 - (a) Sólido Cristalino. (b) Fase Esmética-C. (c) Fase Esmética-A. (d) Fase Nemática. (e) Líquido Isotrópico. Fonte: Woltman, S. J.; Crawford, G. P.; Jay, G. D. Liquid Crystals: Frontiers in Biomedical Applications (World Scientific, Hackensack), 2007.

Apesar de a fase esmética ter um grau maior de ordenação, pois é a mais próxima da fase cristalina, é a fase nemática que possui maior aplicação em dispositivos óptico-eletrônicos. Em específico, o cristal líquido 4-Ciano-4'-Pentilbifenil, conhecido como 5CB, é um cristal líquido termotrópico utilizado em dispositivos óptico-eletrônicos, e também é utilizado como um sensor em biosistemas. O 5CB pertence à família dos n-CB, em que n indica o número de carbonos presentes na parte alquílica da molécula, e possui uma transição da fase sólido cristalino para fase nemática em 18°C, e da fase nemática para fase líquido isotrópico em 35°C. Devido sua vasta aplicabilidade em aparelhos óptico-eletrônicos, o 5CB foi escolhido como molécula teste para a implementação das metodologias descritas neste trabalho.

1.1 LINHA DO TEMPO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Em 1888, Friedrich Reinitzer estava estudando o ponto de fusão de derivados de colesterol extraídos da cenoura e já havia sintetizado vários ésteres de colesterol. Utilizando um microscópio de polarização, o cientista constatou as cores violeta e azul em ambas transições de fase no benzoato de cloresterio; com isso, pôde concluir que essas substâncias possuíam uma característica inusitada: a uma certa temperatura, essas substâncias passavam de uma estrutura sólida cristalina para um líquido opaco; em temperaturas um pouco mais elevadas, esse líquido opaco se transformava em um líquido opticamente claro. Em 1889, Otto Lehmann e Friedrich Reinitzer publicaram o artigo *Über fließende Kristalle*; por consequência, Reinitzer ficou conhecido por ter descoberto cristais líquidos, e Lehmann, por fundar a pesquisa em cristais líquidos². No mesmo ano, o químico Carl Krauch publicou o artigo *Die Prüfung chemischer Reagenzien auf Reinheit*; este foi o primeiro artigo de análise química em cristais líquidos, comprovando a pureza dos compostos descobertos e sintetizados por Lehmann e Reinitzer³. Dessa forma, abriu-se uma grande demanda dessas novas substâncias, e em 1904 elas já eram listadas em catálogos para estudos científicos. Uma contribuição extremamente importante para o entendimento dos cristais líquidos foi feita por Georges Friedel que, em 1922, publicou o artigo de revisão *Mesomorphic*

states of metter, no qual descreve 42 cristais líquidos e caracteriza as fases esmética, nemática e colesterica através das texturas de orientações homogêneas e homeotrópicas. Friedel também investigou misturas de cristais líquidos, estudou seus diagramas de fase e explicou transições entre mesofases quando as substâncias líquido-cristalinas são aquecidas¹.

No fim dos anos 70, Chandrasekhar determinou que nem todos os cristais líquidos possuem estrutura tipo cilíndrica (*rod like*), mas que possuem também estrutura tipo disco (*disc like*)¹.

No início dos anos 90, ocorreu um enorme crescimento com a utilização de cristais líquidos em notebooks e computadores de mesa graças ao uso de LCDs – inicialmente monocromáticos, mas logo em seguida coloridos. Hoje em dia, mais de quatro bilhões de pessoas utilizam LCD em seus aparelhos de comunicação e acredita-se que essa tecnologia vai ser dominante até o fim da década¹

Não se encontrou ainda um limite para a aplicação dos diferentes tipos de cristais líquidos nos dispositivos óptico-eletrônicos, pois, com o decorrer do tempo, novas tecnologias baseadas nessas moléculas têm sido desenvolvidas para aumentar o desempenho dos dispositivos e reduzir o custo de energia.

1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS NA MEDICINA

Os cristais líquidos conseguem auxiliar no diagnóstico de problemas na corrente sanguínea, de tumores, de patologias, além de auxiliarem na gestação e em teste de drogas no organismo². Na determinação de problemas na corrente sanguínea, por exemplo, o cristal líquido consegue identificar pequenas mudanças no gradiente de temperatura que é causado por um fluxo descontínuo de sangue, o que auxilia na localização do problema e diminui incertezas em relação ao diagnóstico.

A primeira aplicação de cristais líquidos na medicina foi feita por James Fergason, em 1958, na qual ele utilizou cristais líquidos colestéricos como indicadores de temperatura⁴.

1.2.1 Biosensores utilizando cristais líquidos na fase nemática

A interação entre a superfície de um cristal líquido com um biosistema é uma das chaves para desenvolver biosensores usando cristais líquidos na fase nemática⁵⁻⁹ pois tal interação causa uma reorientação do cristal líquido na interface, por consequência, ocorrendo uma mudança nas propriedades ópticas do cristal líquido. O método mais utilizado é a imobilização do cristal líquido em uma superfície sólida como um sensor para amostras biológicas, no qual 5CB é utilizado com mais frequência, uma vez que ele consegue agir como sensor para diversos tipos de biosistemas, tais como DNA, Proteínas, Bactérias, Vírus, fosfopeptídeos, eventos de *binding* proteína-peptídeo^{8,10-17}.

1.3 DINÂMICA MOLECULAR NO ESTUDO ESTRUTURAL DE SISTEMAS

Simulações de Dinâmica Molecular (DM) são ferramentas poderosas para o estudo de sistemas organizados como os cristais líquidos. O rápido incremento das facilidades computacionais tornou possível a realização de simulações de DM de sistemas compostos por centenas de moléculas de tamanho médio e durante longos tempos de simulação, pois, segundo a lei de Moore, o número de transistores em um circuito integrado dobra, aproximadamente, a cada dois anos. Com isso, simulações do vírus STMV, o qual possui 1 milhão de átomos e foi simulado durante 50 ns, tornaram-se possíveis. Tal simulação, em um computador comum, duraria cerca de 35 anos, mas, devido ao grande avanço computacional, foi possível de ser realizada em uma escala temporal adequada¹⁸.

Diferentes métodos de amostragem têm sido utilizados em diversos sistemas biológicos com o intuito de determinar estados de transição, estruturas primárias e secundárias de proteínas, interações proteína-ligante, entre outras informações de interesse¹⁹. Determinar a estrutura de um possível estado de transição de uma reação é uma tarefa complicada e de extrema importância para o desenho de novos fármacos e processos catalíticos industriais¹⁹, tendo em vista que, uma vez conhecida a estrutura do sistema em estudo, diversas informações podem ser extraídas desta estrutura. Para os cristais líquidos, o conhecimento estrutural da mesofase é essencial para sua aplicação e compreensão.

1.4 MÉTODOS QUÂNTO-MECÂNICOS PARA SISTEMAS COM ELEVADO NUMERO DE ELÉTRONS

Um dos objetivos da química quântica tem sido conseguir reproduzir, o melhor possível, a energia de correlação eletrônica, aproximando-se, assim, da “solução exata” da equação de Schroedinger, seja ela relativística ou não. Apesar de não haver solução analítica, existem métodos que conseguem reproduzir entre 97% e 99% da energia de correlação, como o método CCSD(T), o qual é considerado por muitos com o *gold standard* da química quântica²⁰. No entanto, uma vez que o número de elétrons no sistema é extremamente elevado, métodos *Coupled Cluster*, Configuration Interaction e outros métodos, por exemplo, tornam-se extremamente custosos computacionalmente, havendo um crescimento exponencial no custo computacional que é proporcional ao número de funções de base presentes na molécula, e isso acarreta limitações sobre as metodologias mecânico-quânticas que possam ser aplicáveis na descrição de grandes sistemas, mais especificamente no caso dos cristais líquidos.

Uma maneira de reduzir o custo computacional é realizando a reestruturação do hamiltoniano original e a substituição de algumas partes do mesmo por operadores efetivos; tal metodologia de cálculo é baseada na teoria do funcional de densidade (DFT). Segundo Hohenberg & Kohn, é possível obter toda informação presente na função de onda ψ , a partir da densidade eletrônica $|\psi|^2$ do estado fundamental, se houver o conhecimento da forma dos funcionais corretos. Em outras palavras, existe uma relação de correspondência entre a densidade eletrônica do sistema e a sua energia. Um grande avanço nesses métodos foi feito por Kohn & Sham, em 1965, quando mostraram que a energia cinética deveria ser calculada com um conjunto de orbitais, utilizados para representar a densidade eletrônica. Apesar de diversos estudos na busca de funcionais, o funcional para a energia de correlação ainda é desconhecido, mas certas aproximações podem ser feitas para obter um resultado aceitável. Além disso, é possível realizar um refinamento na obtenção da energia de correlação, ao fazer o funcional de troca e correlação dependente também da primeira derivada da densidade eletrônica e adicionar a segunda derivada.²¹

Metodologias de cálculos baseadas em DFT têm sido muito utilizadas para o estudo de diversos sistemas, uma vez que o nível de teoria é semelhante ao nível

Hartree-Fock, apesar de os resultados serem muito melhores. Por isso, é frequentemente utilizada para o estudo de sistemas com um grande número de átomos, nos quais certos níveis de cálculo tornariam o custo computacional extremamente elevado. Tendo isso em vista, neste trabalho, diversas metodologias foram utilizadas com o intuito de obter a melhor informação possível sem elevar drasticamente o custo computacional.

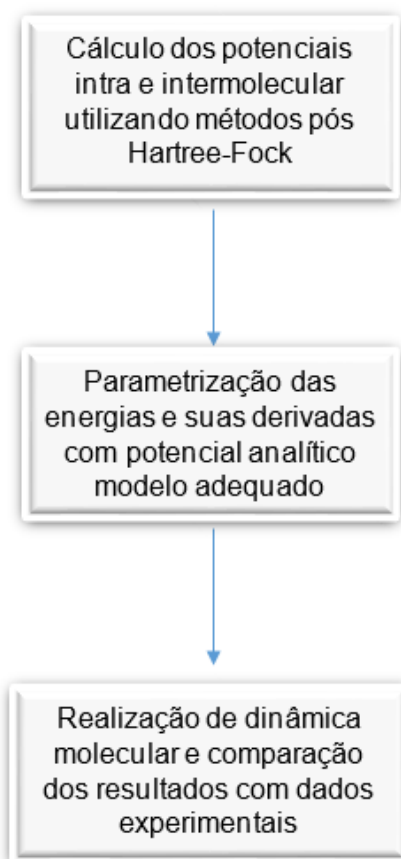
1.5 CAMPOS DE FORÇA DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO

O sucesso de um campo de força está relacionado com a precisão com a qual consegue descrever as propriedades termodinâmicas e dinâmicas de um dado sistema. Como é mencionado no trabalho de Bielscki et al.²³, pode-se dividir os campos de forças em duas categorias: os de primeira geração – que foram parametrizados até o fim de 1980 e são baseados em dados experimentais – e os de segunda geração – que surgiram nos anos 90 como consequência do aumento da capacidade computacional e da limitação da informação experimental. Nos campos de força de segunda geração, cálculos mecânicos quânticos, geralmente a nível Hartree-Fock, são utilizados, parcial ou totalmente, na obtenção dos parâmetros a serem utilizados nos campos de força. Nas suas versões mais radicais, nas quais o nível de cálculo mecânico quântico é mais elevado, estão os denominados métodos QMD-FF (Quantum-Mechanically Derived Force Fields)²²⁻²⁴, que utilizam somente informações derivadas de métodos quânticos de estrutura eletrônica na parametrização do campo de força.

A utilização de cálculos de estrutura eletrônica para parametrização do CF intramolecular tem sido proposta por diversos grupos e empregada nos CFs mais utilizados²⁵⁻²⁷. O uso de cálculos de estrutura eletrônica para o CF intermolecular é muito mais custoso devido ao fato de que é necessária a obtenção de uma grande quantidade de resultados de energia em função da geometria. Esses cálculos devem empregar um método pós-Hartree-Fock ou a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), capaz de incorporar uma fração relevante da energia de correlação com objetivo de descrever razoavelmente a energia de dispersão.

Campos de força clássicos utilizam um potencial efetivo de dois corpos e incluem o efeito do terceiro corpo como uma média dos demais componentes do sistema. Tal abordagem mostrou não ser eficiente na descrição de sistemas líquido-cristalinos²⁸, entretanto estudos realizados com a molécula de benzeno⁶³ mostraram que um CF intermolecular parametrizado a partir de cálculos quânticos é capaz de gerar um potencial de dois corpos acurado o suficiente para reproduzir diversas propriedades tanto da fase cristalina quanto da fase líquida. O desempenho geral deste CF é comparável ao obtido por um potencial efetivo OPLS ajustado para reproduzir a densidade experimental e a entalpia de vaporização do benzeno líquido e outros sistemas aromáticos e heteroaromáticos.

No caso de moléculas maiores, como, por exemplo, polímeros e cristais líquidos, o ajuste dos parâmetros do CF pode ser muito dispendioso computacionalmente, o que torna esta abordagem difícil de ser empregada. Por outro lado, a transferibilidade de parâmetros de moléculas menores não permite a retenção de um grau suficiente de especificidade química. Além do mais, os parâmetros de um CF são ajustados para um estado termodinâmico bem definido (geralmente do líquido isotrópico), assim, é improvável que eles mantenham o mesmo padrão de qualidade para diferentes condições termodinâmicas. Uma das possibilidades é adotar uma parametrização dos CFs baseada em cálculos mecânico quânticos²⁹, tanto para o monômero quanto para o dímero de uma molécula de interesse. Estes potenciais modelos, derivados de cálculos de estrutura eletrônica, podem ser, então, empregados para simulações de DM das propriedades de fase. Um esquema para esta abordagem está resumido no esquema 1:



Esquema 1: Metodologia usada para parametrização de um QMD-FF.

Com os avanços tecnológicos, foi possível realizar simulações de dinâmica molecular da fase condensada das moléculas de tamanho médio e grande. Em paralelo com o crescimento da computação, um grande esforço tem sido dedicado à procura de Campos de Força (CF) “realísticos”, capazes de reter a maior parte da descrição da identidade química das moléculas que caracterizam as fases de um sistema. Por isso fez-se necessário o desenvolvimento de métodos de parametrização de campos de força intramolecular e intermolecular que descrevam melhor a fase condensada, de forma que consigam reter o máximo de informações sobre o sistema.

A validação bem-sucedida de diversos sistemas e de diversos observáveis experimentais relevantes é necessária para comprovar a confiabilidade da abordagem. Em caso de sucesso, fica aberta a possibilidade de exploração das capacidades preditivas da metodologia, tanto no cálculo de propriedades não facilmente acessíveis ao experimento, como na previsão de propriedades de materiais ainda não sintetizados. Considerando que o número de sistemas estudados é ainda relativamente pequeno, considera-se necessária a realização de testes adicionais da metodologia, buscando aperfeiçoá-la e evidenciar suas virtudes e limitações.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ABORDAGEM QUÂTO-MECÂNICA PARA ENERGIA INTERMOLECULAR

Há duas técnicas que podem ser adotadas para cálculos da energia intermolecular. A primeira é utilizando a aproximação da polarização³⁰⁻³³. Com isso, as contribuições de troca e sobreposição, as quais surgem da função de onda total antissimétrica, não são levadas em consideração, uma vez que, considerando as energias envolvidas, esses termos não podem ser considerados, em um curto alcance, como uma pequena perturbação.

Se A e B são dois sistemas isolados, é possível escrever o hamiltoniano não perturbado de A + B como:

$$H_0 = H^A + H^B \quad (1)$$

a função de onda não perturbada como:

$$\Psi_0 = \psi_0^A \psi_0^B \quad (2)$$

e a energia como:

$$E_0 = E_0^A + E_0^B \quad (3)$$

Sendo ψ_0^k (k=A,B) satisfaz a equação de Schrödinger para cada sistema isolado.

Com isto, para distâncias médias e longas, a energia de interação intermolecular pode ser vista como um operador de perturbação V. Aplicando V na função de onda ψ_0 , considerando apenas termos de primeira ordem, é possível obter a energia eletrostática.

$$E_{el} = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \quad (4)$$

Desse modo, nota-se que a energia eletrostática é aditiva aos pares, pois é derivada da interação da distribuição de carga permanente entre dois monômeros.

Outro termo intermolecular clássico, interação por indução, surge quando estados excitados de segunda ordem são considerados, podendo ser escrito como:

$$E_{ind} = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \psi_0^A \psi_0^B | V | \psi_i^A \psi_0^B \rangle}{E_i^A - E_0^A} - \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \psi_0^A \psi_0^B | V | \psi_0^A \psi_j^B \rangle}{E_j^B - E_0^B} \quad (5)$$

Sendo o termo $\psi_j^k, k=(A,B)$ o i-ésimo auto-estado de H_k , com energia E_k . O primeiro termo do somatório acima é devido à polarização induzida da molécula B em A, enquanto o segundo somatório é de A em B. Devido ao fato da interação por indução ser um termo quadrático, ela não é aditiva aos pares.

Infelizmente, a aproximação da polarização não converge sem a inclusão dos termos de troca e sobreposição, fazendo com que seja necessário o uso de outras teorias mais complexas, como a *Symmetry Adapted Perturbation Theory* (SAPT)^{34,35}. Porém a aplicação da mesma em moléculas de tamanho médio ou grande ainda é algo em desenvolvimento e com um custo computacional ainda elevado.

A outra técnica para cálculo de energias intermoleculares é considerar que a energia de interação E é expressa como uma diferença entre a energia do dímero E_0^{AB} e os dois monômeros isolados. Ou seja:

$$E = E_0^{AB} - (E_0^A + E_0^B) \quad (6)$$

Apesar dessa aproximação não ser o melhor método para computar a energia de interação, pois E_0^{AB}, E_0^A e E_0^B são da ordem de 10^3 kJ/mol- 10^5 kJ/mol e energias de interação são <50 kJ/mol e pode haver o erro da sobreposição de base. As vantagens deste método é que não há problemas de convergência, efeitos de repulsão e troca são devidamente considerados e a única limitação quanto-mecânica é o tamanho do sistema.

2.2 ENERGIA DE UM CAMPO DE FORÇA

A energia total de um sistema E_{tot} , de um sistema com N_{mol} é computada em uma simulação clássica através da contribuição de dois termos, como mostra a equação (3):

$$E_{tot} = E_{inter} + E_{intra}^{N_{mol}} \quad (7)$$

Sendo E_{inter} e $E_{intra}^{N_{mol}}$ as energias de interações entre as diferentes moléculas presentes no sistema e o somatório da energia de cada molécula, respectivamente.

O termo $E_{intra}^{N_{mol}}$ diz respeito ao somatório da energia interna, E^{intra} , de todas moléculas. i.e.

$$E_{intra}^{N_{mol}} = \sum_{K=1}^{N_{mol}} V_K^{intra} \quad (8)$$

Sendo V_K^{intra} a energia interna da molécula K. O potencial intramolecular é definido através de diferentes contribuições, como mostra a equação (5):

$$V^{intra} = E_{stretch} + E_{bend} + E_{Rtors} + E_{Ftors} + E_{nb}^{intra} + E_{Coupl} \quad (9)$$

2.2.1 Energia de estiramento

$E_{stretch}$ é o potencial que descreve o estiramento entre dois átomos A e B quaisquer. De uma forma simples, é possível escrever o potencial como uma expansão de Taylor centrada nos comprimentos de ligações naturais r_μ^0 . O potencial, quando expandido até a segunda ordem, possui a seguinte forma:

$$E_{stretch}(r_\mu - r_\mu^0) = E(0) + \frac{dE}{dr}(r_\mu - r_\mu^0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dr^2}(r_\mu - r_\mu^0)^2 \quad (10)$$

As derivadas, quando avaliadas em $r = r_0$ e $E(0)$, são normalmente zero, pois são o ponto zero para a escala de energia. O termo de segunda ordem é zero quando a expansão é em volta do valor de equilíbrio. Com isso, o potencial de estiramento assume a forma do oscilador harmônico.

$$E_{stretch} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{N_{lig}} k_{\mu}^s (r_{\mu} - r_{\mu}^0)^2 \quad (11)$$

Sendo k_{μ}^s a constante de força entre a ligação dos átomos.

A forma harmônica do potencial de estiramento é a mais simples e é suficiente para determinar a maioria das geometrias no equilíbrio. Certamente, em certos tipos de sistemas condensados, a utilização do potencial harmônico gera certo erro do valor experimental. Por consequência, um aprimoramento do potencial de estiramento é necessário, e o processo mais direto é a inclusão de termos de ordem superior na expansão de Taylor.

$$E_{stretch} = k_{\mu}^2 (r_{\mu} - r_{\mu}^0)^2 + k_{\mu}^3 (r_{\mu} - r_{\mu}^0)^3 + k_{\mu}^4 (r_{\mu} - r_{\mu}^0)^4 + \dots \quad (12)$$

O contraponto é que mais parâmetros precisam ser determinados para a utilização da equação (12), e a expansão polinomial não possui um “limite de correção”. A constante k_{μ}^3 , não harmônica, normalmente possui um valor negativo e, caso a expansão seja truncada no terceiro termo, a mesma irá divergir, podendo causar uma quebra nas ligações se a geometria inicial estiver muito distante da geometria de equilíbrio.

Para limitar um estiramento de ligação que tende ao infinito, é necessário que a energia convirja para um determinado valor através da energia de dissociação. Um potencial que satisfaz essa condição é o de Morse³⁶, porém foge do escopo deste trabalho a utilização de tais potenciais, pois, para cada tipo de ligação entre pares de átomos, existem pelo menos dois parâmetros a serem determinados, k_{μ}^s e r_{μ}^s . Os termos de ordem maior e de potenciais mais acurados, como o de Morse, necessitam de mais parâmetros para que possam ser utilizados.

2.2.2 Energia de deformação angular

E_{bend} é a energia necessária para torcer um ângulo formado entre três átomos ligados. Similar a energia de estiramento, a energia de torção é também expandida como uma série de Taylor, centrada nos ângulos naturais das ligações e utilizada como um termo de segunda ordem, gerando também uma aproximação harmônica.

$$E_{bend} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{N_{ang}} k_{\mu}^b (\theta_{\mu} - \theta_{\mu}^0)^2 \quad (13)$$

Uma vez que a expansão harmônica é adequada para a maioria das aplicações, em alguns casos, assim como no estiramento, pode-se considerar termos de terceira, de quarta ou de ordem maior com o intuito de gerar bons resultados. Porém, para a maioria das moléculas, apenas há o deslocamento de apenas alguns graus do ângulo natural, então a inclusão de termos de ordem maior que a harmônica geralmente não acarreta grandes melhorias.

2.2.3 Energia dos Diedros

E_{Rtors} é o potencial que descreve a mudança na energia em uma rotação de ligação entre um par de átomos contidos em um diedro. Como um diedro é definido entre os planos de duas ligações, para sistemas extremamente rígidos, como anéis aromáticos, é possível descrever o comportamento torcional por um potencial harmônico entre os ângulos das ligações que formam o diedro, como comentado anteriormente na seção 2.2.2.

$$E_{Rtors} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{N_{Rdihedrals}} k_{\mu}^t (\phi_{\mu} - \phi_{\mu}^0)^2 \quad (14)$$

Porém, por construção, o ângulo de torção é periódico e, então, por consequência, a energia potencial torcional também deve sê-lo. Por isso, diferentemente dos outros potenciais, é mais sensato que a modelagem deste

potencial seja feita através de uma expansão de funções periódicas, como por exemplo, por uma série de Fourier.

$$E_{Ftors} = \sum_{\mu}^{N_{Fdihebral}} \sum_{j=1}^{N_{cos\mu}} k_{j\mu}^d [1 + \cos(n_{\mu}^j \delta_{\mu} - \gamma_j^{\mu})] \quad (15)$$

Sendo $N_{cos\mu}$ o número de funções cosseno utilizadas para descrever o potencial do diedro δ_{μ} .

2.2.4 Potencial não-ligante intramolecular

Para se obter uma descrição do potencial intramolecular acurada, é necessário contabilizar o maior número de interações possíveis, mesmo aquelas entre átomos não ligados. Para conseguir descrever tais interações, uma contribuição intramolecular para termos não ligados, usa-se, normalmente, um potencial do tipo Lenard-Jones e tipo Coulomb, como mostra a equação (16).

$$E_{nb}^{intra} = \sum_{i=1}^{N_{nb}} \sum_{j=i+1}^{N_{nb}} 4\varepsilon_{ij}^{intra} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^{intra}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}^{intra}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^{N_{nb}} \sum_{j=i+1}^{N_{nb}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (16)$$

No primeiro termo da equação (16), vale notar que diferente dos termos do potencial intermolecular, os índices i e j , ocorrem sobre átomos da mesma molécula; por isso, $i \neq j$, para evitar possíveis interações consigo mesmo. Outro ponto importante é que os parâmetros ε_{ij}^{intra} e σ_{ij}^{intra} não precisam ser os mesmos que os de interação Lennard-Jones intermolecular, os quais são empregados em simulações de dinâmica molecular e podem ser utilizados em diferentes tipos de potenciais, como Morse e Buckingham; mas o potencial de Lennard-Jones 12-6 apresenta bons resultados para a maioria dos sistemas.

O segundo termo da equação (16) diz respeito à energia eletrostática, a qual completa o termo de interações não-ligantes. Sua origem é devido à distribuição interna dos elétrons, criando partes positivas e negativas no esqueleto molecular e na

sua aproximação mais simples. Isso pode ser feito assumindo cargas parciais para cada átomo. Pode-se também incorporar momentos multipolos, cargas flutuantes ou até mesmo a polarizabilidade do átomo, mas, como acontece com os termos comentados anteriormente, o número de parâmetros a serem determinados e fixados aumenta drasticamente, uma vez que em alguns casos apenas o cálculo de estrutura eletrônica é capaz de providenciar certos parâmetros. Por isso, o potencial de coulomb é utilizado e consegue descrever com boa precisão diversos sistemas.

2.2.5 Energia dos termos cruzados

O último termo da equação (9), E_{Coupl} , diz respeito ao acoplamento entre os termos que descrevem a expressão geral da energia de um campo de força, pois, uma vez que há variação no ângulo de uma ligação hipotética, há uma variação no comprimento da ligação e no ângulo dos diedros, dos qual essa ligação faz parte. Estes termos são escritos como uma expansão da série de Taylor de primeira ordem e descrevem os possíveis acoplamentos entre os termos, como se mostra abaixo:

$$E_{\mu\nu}^{str-str}(r_\nu, r_\mu) = k_{\mu\nu}^{ss}(r_\mu - r_\mu^0)(r_\nu - r_\nu^0) \quad (17)$$

$$E_{\mu\nu}^{bnd-bnd}(\theta_\nu, \theta_\mu) = k_{\mu\nu}^{bb}(\theta_\mu - \theta_\mu^0)(\theta_\nu - \theta_\nu^0) \quad (18)$$

$$E_{\mu\nu}^{str-bnd}(\theta_\nu, r_\mu) = k_{\mu\nu}^{sb}(r_\mu - r_\mu^0)(\theta_\nu - \theta_\nu^0) \quad (19)$$

$$E_{\mu\nu}^{str-tors}(r_\mu, \delta_\nu) = \sum_{j=1}^{N_{sen_\nu^i}} k_{\mu\nu}^{st}(r_\mu - r_\mu^0)[sen(n_j^\nu \delta_\nu - \gamma_j^\nu)] \quad (20)$$

$$E_{\mu\nu}^{bnd-tors}(\theta_\mu, \delta_\nu) = \sum_{j=1}^{N_{sen_\nu^i}} k_{\mu\nu}^{bt}(\theta_\mu - \theta_\mu^0)[sen(n_j^\nu \delta_\nu - \gamma_j^\nu)] \quad (21)$$

$$E_{\mu\nu}^{tors-tors}(\delta_\mu, \delta_\nu) = \sum_{j=1}^{N_{sen_\mu^i}} \sum_{k=1}^{N_{sen_\nu^i}} k_{\mu\nu}^{tc} \{ [sen(n_j^\mu \delta_\mu - \gamma_j^i)] [sen(m_k^\nu \delta_\nu - \gamma_k^i)] \} \quad (22)$$

Vale ressaltar que todos os termos mencionados acima são somatórios de contribuições de uma coordenada interna, mas podem ser expressados como funções de outras coordenadas internas.

2.2.6 Energia intermolecular

Analisemos agora o primeiro termo da equação (7), E^{Inter} , o qual descreve a repulsão ou atração entre átomos não ligados, este termo é usualmente descrito por um potencial do tipo Lennard-Jones (E_{L-J}) e Coulomb (E_{Coul}). Ou seja, podemos escrever E^{Inter} da seguinte forma:

$$E^{Inter} = E_{L-J} + E_{Coul} \quad (23)$$

$$\text{Sendo, } E_{L-J} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \text{ e } E_{Coul} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (24)$$

Pode-se ver facilmente que o termo E_{L-J} é zero para distâncias Inter atômicas muito grandes, e, para distâncias curtas, assume um papel repulsivo. O aspecto repulsivo, do ponto de vista quanto-mecânico, só ocorre por haver a sobreposição de uma função de onda ψ_i do átomo i com ψ_j do átomo j. Em distâncias intermediárias, o potencial de Lennard-Jones pode assumir características atrativas entre as interações dipolo-dipolo, grande parte disto se deve à energia de correlação. Já o segundo termo, E_{Coul} , é o potencial de Coulomb, o qual descreve a interação entre duas cargas pontuais, é uma das funções centrais de um campo de força. Há outros potenciais, diferentes dos de Coulomb e Lennard-Jones, que podem ser usados para descrever a interação intermolecular entre dois corpos e obter uma expressão analítica mais flexível, melhorando a representação da superfície de energia potencial de interação quanto mecânica, tais como: Potencial de Morse, Buckingham, Gay-

Berne anisotrópico, entre outros; mas suas expressões fogem do escopo deste trabalho, pois não foram utilizados.

Vale ressaltar que a contribuição da equação (24) para um par molecular AB qualquer é dada pelo somatório dos termos de dois corpos, contabilizando todas interações aos pares possíveis entre o Núcleo de A e B.

2.3 ENERGIA INTERMOLECULAR VS ENERGIA DE LIGAÇÃO

Apesar da semelhança entre a energia de ligação e intermolecular, faz-se necessário ressaltar a diferença entre estes termos, os quais podem ser confundidos facilmente.

A energia de ligação, ΔE_{lig} , entre dois monômeros A e B pode ser computada como:

$$\Delta E_{lig} = E_{AB} - (E_A^0 + E_B^0) \quad (25)$$

Por outro lado, a energia intermolecular, ΔE_{inter} , entre os monômeros A e B, em uma conformação genérica, é:

$$\Delta E_{inter} = E_{AB} - (E_A - E_B) \quad (26)$$

Combinando as equações (19) e (20), é fácil ver que a energia intramolecular do par AB é:

$$\Delta E_{AB}^{intra} = E_{AB} - E_{AB}^0 \quad (27)$$

Consequentemente, uma vez que a flexibilidade é considerada e que a formação da molécula AB está em uma conformação diferente da conformação de equilíbrio ΔE_{inter} incluem-se os termos de relaxação e distorção dos monômeros A/B, devido à formação do complexo AB, o qual depende explicitamente das coordenadas internas dos monômeros A e B.

2.4 CRISTAIS LÍQUIDOS

Uma fase líquido-cristalina ou mesofase³⁷ pode ser definida³⁸⁻⁴¹ como um quarto estado da matéria, no qual as propriedades variam entre as de um sólido e as de um líquido isotrópico. Como já comentado na seção 1, mesofases são regidas pela temperatura ou pelos efeitos do solvente, formando, assim, cristais líquidos termotrópicos ou liotrópicos, respectivamente.

A classificação de cristal líquido como um estado da matéria, implica a existência de temperaturas de transição bem definidas, que descrevem o intervalo de transição entre uma mesofase e outra. O diferente nível de organização molecular pode ser utilizado para fazer uma primeira classificação entre os tipos de fases condensadas. Em um sólido cristalino, o centro de massa das moléculas, em média, fica localizado em posições e periodicidades bem definidas, o eixo de inércia molecular oscila em posições de equilíbrio, e o cristal, então, é completamente orientado. Com isso, a fase sólida possui uma ordem tridimensional, ao passo que, na fase líquido isotrópico, o fator entrópico é dominante, pois as forças intermoleculares não são fortes o suficiente para conter as moléculas em uma “rede”, deixando-as, então, livres para rotar e transladar aleatoriamente.

Com isso, todo cristal líquido deve satisfazer duas condições:

- I. Deve possuir algum grau de ordem orientacional.
- II. Essa ordem posicional deve ser reduzida ou inexistente.

Com a existência de uma orientação molecular preferida, é possível definir um diretor, \vec{n} , e, se existe um ângulo θ que define um eixo molecular formado com \vec{n} , um parâmetro de ordem P_2 pode ser definido como:

$$P_2 = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (28)$$

Sendo o símbolo $\langle \rangle$ uma média sobre todas as moléculas.

Pode-se perceber facilmente que, para um sólido cristalino, $P_2 = 1$ e, para o líquido isotrópico, $P_2 = 0$. Com isso, todas mesofases podem ser caracterizadas por $0 < P_2 < 1$.

Como uma consequência da presença da ordem de orientação parcial, a maioria das propriedades dos cristais líquidos, como permissividade dielétrica, susceptibilidade magnética ou refração ótica dupla, são anisotrópicas e devem ser descritas por tensores de segunda ordem.

2.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARAMETROS INTRAMOLECULARES.

Existem diversas rotas para obtenção dos parâmetros intramolecular que são adotadas por diferentes campos de força. Nesta secção é comentado, brevemente, como o programa JOYCE⁶⁷ obtém os melhores parâmetros intramoleculares, através da suposição de que a molécula se encontra em um mínimo de energia. Com isso, os melhores parâmetros que descrevem o movimento interno de uma molécula, segundo o JOYCE⁶⁷, são aqueles que minimizam a equação abaixo:

$$I = \sum_{g=0}^{N_g} I_g \quad (29)$$

tal que:

$$I = W_g [(E_g - E_0) - V_g]^2 + \sum_{K=1}^{3N-6} \frac{w'_{Kg}}{3N-6} [E'_{Kg} - V'_{Kg}]^2 + \sum_{K \leq L}^{3N-6} \frac{2w''_{KLg}}{(3N-6)(3N-5)} [E''_{KLg} - V''_{KLg}]^2 \quad (30)$$

Onde os índices K, L contam sobre todas as coordenadas normais e incluem todos os modos, menos os rotacionais e translacionais. E_g é a energia total obtida com o cálculo quanto-mecânico e E_0 é a energia da geometria inicial ($g=0$). E'_{Kg} e E''_{KLg} são os gradientes de energia em uma dada geometria. V, V' e V'' são as energias calculadas pelas equações do campo de força. Por fim, W, W' e W'' ponderam os diferentes termos da função de mérito e podem ser escolhidos pelo usuário. Todos os termos são normalizados para tornar as constantes W^i independente do número de átomos na molécula.

Entretanto, para utilização da equação (30), é necessário que haja conversão de coordenadas das derivadas da energia, pois elas são expressas em coordenadas

cartesianas, mas os campos de força e a equação (30) utilizam coordenadas normais. Tal conversão pode ser feita pela expansão da derivada energia em função das coordenadas cartesianas e normais, respectivamente. Uma demonstração detalhada pode ser encontrada na Ref 55.

2.6 PARAMETRIZAÇÃO INTERMOLECULAR

A parametrização do campo de força intermolecular é a etapa que requer mais custos computacionais e é o passo determinante no estudo da fase condensada, já que o mesmo descreve as interações das moléculas no sistema condensado. Na utilização em cristais líquidos, é de extrema importância que o campo da força intermolecular consiga detalhar o sistema para que haja uma boa descrição da orientação molecular nas mesofases.

2.6.1 OTIMIZAÇÃO DOS PARAMETROS INTERMOLECULARES

Um procedimento de amostragem proposto segundo a sugestão de Akin-Ojo et al⁶² foi utilizado e os procedimentos aqui comentados foram realizados pelo programa PICKY⁵⁶.

Para a obtenção dos parâmetros, foi definido um somatório das geometrias dos dímeros ponderado entre a diferença de energia quanto-mecânica e a gerada pelo campo de força.

$$I^{inter} = \frac{\sum_{g=1}^{N_{geom}} [(\Delta E_g^{inter} - FF_g^{inter}[P^{inter}])^2] e^{-\alpha \Delta E_g^{inter}}}{\sum_{g=1}^{N_{geom}} e^{-\alpha \Delta E_g^{inter}}} \quad (31)$$

Onde g conta sobre todas N_{geom} geometrias dos dímeros amostrados, α é uma ponderação do tipo Boltzmann e P^{inter} é o tipo de potencial intermolecular escolhido.

Os melhores parâmetros intermoleculares que descrevem o sistema são os que satisfazem a condição apresentada abaixo:

$$\frac{\partial I}{\partial P_\alpha} = 0, \forall \alpha \quad (32)$$

2.6.2 AMOSTRAGEM (ÍNDICE DE DIFERENCIAÇÃO)

Utilizar dinâmica molecular descarta o problema da amostragem de estruturas rígidas e melhora a seleção das geometrias, o que é fundamental na parametrização de um campo de força que descreve a fase condensada. Entretanto, como realizar a escolha entre um dímero e outro não é algo trivial e é um passo importante na parametrização.

Idealmente, a melhor amostragem é aquela que explora todo o espaço configuracional, homoganeamente. Porém, sabe-se que isso é uma tarefa impossível, e no ponto de vista da fase condensada, há dois principais motivos. Primeiro é que esse procedimento é extremamente custoso computacionalmente. Segundo é que procuramos por campos de força que descreva a fase condensada, logo não é útil escolher configurações que não encontramos na fase condensada. Com isso em mente, o índice de diferenciação (DI) foi implementado no programa PICKY⁵⁶.

O índice de diferenciação varia de 0% a 100% e tem como principal tarefa quantificar o quão diferente dois dímeros são. Quando DI=0 isso indica que os dois dímeros são exatamente iguais, e quando DI=1 isso indica que eles são completamente diferentes.

Para computar o DI é necessário fornecer as coordenadas nucleares de ambos monômeros que formam os dímeros em uma referência fixa, as massas dos núcleos envolvidos e a energia de interação para cada dímero na configuração amostrada, um eixo molecular longo \hat{L}_n , um eixo molecular curto \hat{S}_n , um tensor de inércia \hat{T}_n para cada monômero e um versor \hat{R}_{nm} que conecta os centros de massa dos monômeros.

Com isso, o DI final é computado como:

$$DI = k^c DI_{core} + k^f DI_{flex} + k^{In} DI_{In} + k^{FF} DI_{FF} \quad (33)$$

Sendo k^α ($\alpha = c, f, In, FF$) constantes de ponderação e podem ser escolhidas arbitrariamente.

DI_{core} contabiliza a diferença relativa na orientação dos monômeros e é obtido através da média de 4 termos.

$$DI_{core} = \frac{(A+B+C+D)}{4} \quad (34)$$

Tal que:

$$A = \frac{1}{2} |(\hat{L}_A \cdot \hat{L}_B) - (\hat{L}_\alpha \cdot \hat{L}_\beta)| \quad (35)$$

$$B = \frac{1}{2} |(\hat{L}_A \cdot \hat{R}_{AB}) - (\hat{L}_\alpha \cdot \hat{R}_{\alpha\beta})| \quad (36)$$

$$C = \frac{1}{2} |(\hat{L}_B \cdot \hat{R}_{AB}) - (\hat{L}_\beta \cdot \hat{R}_{\alpha\beta})| \quad (37)$$

$$D = \frac{1}{2} |(\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B) - (\hat{S}_\alpha \cdot \hat{S}_\beta)| \quad (38)$$

Os índices A e B são referentes ao dímero que está sendo amostrado, os índices α e β são referentes a todos os dímeros já aceitados durante a amostragem.

A segunda contribuição, DI_{flex} , depende da diferença na geometria interna de cada monômero que está sendo comparado.

$$DI_{flex} = \frac{(E+F+G)}{3} \quad (39)$$

Tal que:

$$E = \frac{1}{2N_{geom}} \sum_{i=1}^{N_{segm}} |(\hat{u}_{i[A]} \cdot \hat{u}_{i[B]}) - (\hat{u}_{i[\alpha]} \cdot \hat{u}_{i[\beta]})| \quad (40)$$

$$F = \frac{1}{2N_{geom}} \sum_{i=1}^{N_{segm}} \left| \frac{(d_{i[A]} + d_{i[B]}) - (d_{i[\alpha]} + d_{i[\beta]})}{d_i^{max}} \right| \quad (41)$$

Os termos E e F são os que comparam o movimento de cadeias flexíveis, por exemplo: cadeias alifáticas. N_{segm} é definido pelo alongamento da cadeira flexível, \hat{u}_n é o versor correspondente, d_n é o comprimento de cada segmento, obtido para cada monômero e d_i^{max} é a distância máxima considerada.

O termo G contabiliza a diferença na geometria interna de cada monômero devido a distorção nas coordenadas rígidas (comprimentos de ligações, ângulos e diedros rígidos).

$$G = \frac{(G^{bonds} + G^{angles})}{2} \quad (42)$$

Tal que:

$$G^{bonds} = \frac{1}{2N_{bonds}C_{bonds}} \sum_i^{N_{bonds}} \left[(\xi_{i(A)} - \xi_{i(\alpha)})^2 + (\xi_{i(B)} - \xi_{i(\beta)})^2 \right] \quad (43)$$

$$G^{angle} = \frac{1}{2N_{angles}C_{angles}} \sum_i^{N_{angles}} \left[(\delta\chi_{i(A)} - \delta\chi_{i(\alpha)})^2 + (\delta\chi_{i(B)} - \delta\chi_{i(\beta)})^2 \right] \quad (44)$$

Sendo ξ_n um deslocamento do valor de equilíbrio da ligação e $\delta\chi_n$ indica um deslocamento do valor de equilíbrio do ângulo, N_{bonds} e N_{angle} indicam o número de ligações e ângulos em cada monômero, respectivamente. C_n é uma constante de normalização que garante que os valores finais fiquem dentro do intervalo [0,1].

O terceiro termo DI_{In} é obtido através da comparação dos tensores de inércia, \hat{I}_{AB} e $\hat{I}_{\alpha\beta}$, dos dois dímeros.

$$DI_{In} = \frac{|Tr[\hat{I}_{AB}] - Tr[\hat{I}_{\alpha\beta}]|}{\max[Tr[\hat{I}_{AB}], Tr[\hat{I}_{\alpha\beta}]]} \quad (45)$$

Sendo, Tr o traço do tensor de inércia.

O último termo que contribui para DI é DI_{FF} , o qual realiza uma comparação entre as energias intermoleculares (FF_n^{inter}) entre os pares de dímeros (AB e $\alpha\beta$)

$$DI_{FF} = \left| \frac{FF_{AB}^{inter} - FF_{\alpha\beta}^{inter}}{E_{max} - E_{min}} \right| \quad (46)$$

Sendo E_{max} e E_{min} os limites de energia em que a amostragem é realizada.

3 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Para a parametrização do campo de força intramolecular, foi feita uma otimização e um cálculo de frequência utilizando o programa GAUSSIAN09⁴². Realizou-se um cálculo DFT, utilizando um funcional híbrido B3LYP com uma base cc-pvDz, com um critério de convergência rigoroso, *Verytight* e método de integração *Ultrafine*, sem simetria, e as cargas foram salvas em um arquivo .fchk.

Para facilitar a parametrização do 5CB, sítios de equivalência foram criados, como mostra a figura abaixo:

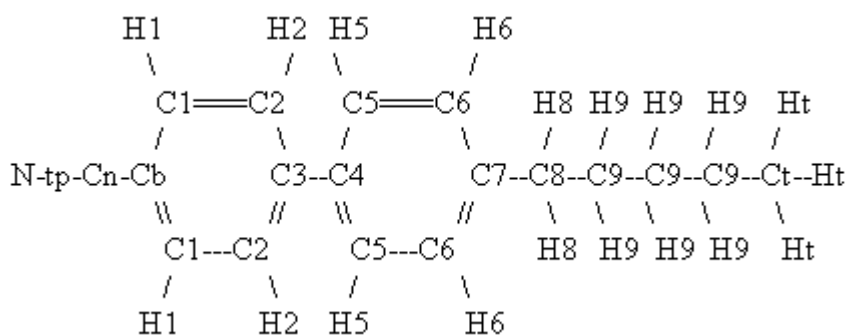


Figura 3: Nomenclatura adotada para o 5CB.

Uma vez terminado normalmente o cálculo, foi utilizado o programa JOYCE⁶⁷ para a parametrização do campo de força intramolecular, o qual é dividido em três etapas respectivamente, *step 0*, *step 1* e *step2*. Primeiramente foi criado um diretório chamado: *Step0*, onde foram colocados os seguintes arquivos: arquivo fchk, gerado no cálculo de otimização de frequência; arquivo de *input* do JOYCE⁶⁷, criado utilizando *vim* com o nome: *joyce.5cb.inp*; e um arquivo de topologia, contendo apenas os parâmetros intermoleculares.

Uma vez que o *step 0* é, resumidamente, uma reescrita das coordenadas da molécula alvo, ao final do *step 0*, um arquivo chamado *joyce.new.top* é gerado com as coordenadas internas reescritas segundo os parâmetros especificados no arquivo de *Input*. Com isso, um diretório chamado *step 1* foi criado com os seguintes arquivos: arquivo *top*, criado no *step 0*; e arquivo *.txt* de coordenadas internas, pois é no *step 1* que as coordenadas rígidas são parametrizadas.

O arquivo contendo as coordenadas internas foi copiado para dentro do arquivo de topologia. Uma primeira corrida deste *step* foi feita para posterior correção de quaisquer frequências negativas de ligações.

Uma vez terminado o primeiro processo, um arquivo *.txt*, chamado *suggdeps.txt*, é criado, no qual contém possíveis sugestões para correções de frequências negativas. Para realizar uma primeira correção das frequências negativas das coordenadas rígidas, as seguintes estratégias foram adotadas para corrigir este problema e evitar redundâncias.

- I. Todas coordenadas internas propostas pelo JOYCE⁶⁷ foram cuidadosamente consideradas, eliminadas ou substituídas se necessário.
- II. Todas coordenadas internas foram renumeradas para evitar possíveis redundâncias e deixar o processo mais dinâmico.
- III. Todos os diedros rígidos foram agrupados, e um potencial harmônico foi atribuído aos mesmos. Muitos diedros aromáticos, sugeridos pelo JOYCE⁶⁷ como C-C-C-H, foram eliminados.
- IV. Diedros não rígidos foram mantidos no final do ordenamento, uma vez que os mesmos foram otimizados no *step 2*.
- V. Interação Lennard-Jones não ligante foi utilizada nos carbonos do grupo pentil e nos carbonos do anel benzênico para evitar um curvamento do grupo pentil sobre o anel benzênico.

Como o *step 2* é a parametrização de coordenadas flexíveis, uma varredura dos diedros envolvendo o grupo pentil foi realizado sob as seguintes condições:

- I. Todos diedros envolvendo os carbonos do grupo pentil sofreram uma rotação de 30° até completarem 360°.

II. Cada varredura foi feita utilizando B3LYP/cc-pvDz com as mesmas condições do cálculo de frequência e otimização feitos anteriormente.

As coordenadas flexíveis, as quais foram inalteradas durante o step 1, foram então parametrizadas durante o step2, seguindo as seguintes estratégias:

I. O número de cossenos necessários foi aumentado para quatro, e as diferentes multiplicidades foram retiradas um antigo estudo computacional do 5CB.⁴³

II. As constantes harmônicas foram mantidas fixas para as coordenadas flexíveis.

Ao fim da parametrização intramolecular, um arquivo Joyce.new.top foi criado pelo programa com os parâmetros intramoleculares otimizados.

Para dar início à parametrização dos parâmetros intermoleculares, o arquivo.log, do cálculo de otimização e frequência, foi convertido utilizando o programa babel⁶¹ para um arquivo .gro, e a nomenclatura devidamente alterada para o nome da molécula alvo deste trabalho, 5cb.

Para a construção da caixa que foi utilizada na simulação, o comando *genbox* foi utilizado, o qual inseriu 1000 moléculas do 5CB, por tentativa, em uma caixa de 12nm.

Uma vez que a caixa de simulação estava pronta, os parâmetros iniciais para a parametrização do campo de força do 5CB foram retirados do OPLS⁴⁴⁻⁵⁰ e, para realizar a minimização de energia do sistema, foi utilizado o algoritmo *steepest descent* do GROMACS⁵¹⁻⁵³ com um *cut-off* de 1.5 nm, usando Berendsen como termostato e barostato, durante 100000 *steps* e, posterior à finalização da minimização, três simulações de dinâmica molecular foram feitas para equilibrar o sistema a uma temperatura de 340 K, cada uma com uma duração de 5ns, com um passo de integração de 0.001 ps, *cutt-off* 1.5nm, porém utilizando V-rescale⁶⁵, como termostato, e Parrinello-Rahman⁶⁶, como barostato. O sistema foi considerado equilibrado e pronto para ser utilizado na parametrização intermolecular quando houve a convergência da densidade e do RMSD.

O programa PICKY⁵⁶ foi utilizado para obtenção dos parâmetros intermoleculares. Um esquema da parametrização, dividido em duas rotas – Rota I e Rota II – é mostrado abaixo:



Esquema 2: Estratégia de parametrização adotada pelo programa PICKY

Ambas as rotas já foram implementadas por Giacomo Prampolini e colaboradores.^{54,55} Devido ao fato de que Monte Carlo possui um custo computacional mais elevado do que o da Dinâmica Molecular, apenas a rota I foi realizada neste trabalho. Como se pode notar, pelo esquema 2, até que haja a convergência dos parâmetros intermoleculares, é necessário que se realizem diversos ciclos do PICKY⁵⁶ até que o campo de força final esteja pronto.

Como o programa PICKY⁵⁶ mostra os dímeros da trajetória da Dinâmica Molecular, o primeiro ciclo realiza uma amostragem mais genérica do espaço configuracional, seguindo os seguintes parâmetros:

- $R_{\max} = 7 \text{ \AA}$
- $R_{\min} = 0 \text{ \AA}$
- $E_{\max} = 70 \text{ kJ/mol}$
- $E_{\min} = -100 \text{ kJ/mol}$
- $N_{\text{dimer}} = 50$
- $\text{axisL} = 1 \text{ } 16$
- $\text{axisS} = 14 \text{ } 18$
- $\text{DI_threshold} = 5\%$
- $\text{QM_method} = \text{mp2}$
- $\text{QM_basis} = \text{specific 5cb}$

Em outras palavras, 50 dímeros foram amostrados, possuindo uma distância máxima entre os centros de massa de até 7 angstroms, em um intervalo de energia de -100 kJ/mol e 70 kJ/mol em que os dímeros fossem, pelo menos, 5% diferentes dos já amostrados. Os termos axisL e axisS são vetores definidos em cada molécula, sendo axisL um eixo longo que vai do átomo 1 até o átomo 16, e axisS , um eixo curto que vai do átomo 14 até o 18, ou seja, do átomo de nitrogênio até o carbono 7 (C7) e entre os dois átomos de carbono 1 (C1). Os últimos dois termos definem o nível de cálculo a ser utilizado nos dímeros e a base a que será utilizada, respectivamente.

A base 5cb utilizada nos cálculos dos dímeros é: 6:31G ($\alpha_{\text{C}} = 0,25$, $\alpha_{\text{N}} = 0,31$), sendo α_k ($k = \text{C, N}$) o coeficiente de polarização parametrizado por Hobza para o carbono^{56,57} e do nitrogênio parametrizado pelo nosso grupo.

O cálculo de cada dímero foi realizado no *Istituto di Chimica dei Composti Organometallici* (ICCOM) *po CNR*, onde cada dímero necessitou de 60GB de memória RAM e 12 processadores.

Foram necessários 5 ciclos para a convergência dos parâmetros. Os ciclos 2, 3, 4 e 5 foram divididos em duas amostragens, uma atrativa e uma repulsiva. Em cada amostragem, 50 dímeros eram selecionados em cada região, totalizando, assim, 100 dímeros por ciclo e um total de 450 dímeros amostrados em todo procedimento. Abaixo seguem os parâmetros de amostragem dos quatro outros ciclos:

| Região Atrativa | Região Repulsiva |
|------------------------|------------------------|
| $R_{\max} = 8$ | $R_{\max} = 9$ |
| $R_{\min} = 0$ | $R_{\min} = 0$ |
| $E_{\max} = -2$ | $E_{\max} = 80$ |
| $E_{\min} = -100$ | $E_{\min} = -1$ |
| $N_{\text{dim}} = 50$ | $N_{\text{dim}} = 50$ |
| axisL= 1 16 | axisL= 1 16 |
| axisS= 14 18 | axisS= 14 18 |
| DI_threshold=5 | DI_threshold=5 |
| Di_weights=40 10 20 30 | Di_weights=40 10 20 30 |
| QM_method= mp2 | QM_method= mp2 |
| QM_basis= 5cb | QM basis= 5cb |

Esquema 3: Parâmetros utilizados na amostragem dos dímeros durante os ciclos dois, três, quatro e cinco. Os raios estão em Å, energias em kJ/mol, DI em porcentagem.

Durante os ciclos dois, três, quatro e cinco foi adicionado a ponderação para o índice de diferenciação dos dímeros. Para o 5 cb, 40 10 20 30 significa:

- 40% da diferença dos dímeros foi obtida comparando a orientação relativa dos monômeros.
- 10% da diferença dos dímeros foi obtida comparando a geometria interna de cada monômero.
- 20% da diferença dos dímeros foi obtida comparando os tensores de inércia entre pares de dímeros.
- 30% da diferença dos dímeros foi obtida comparando a diferença de energia intermolecular entre pares de dímeros.

Durante os ciclos, foi observado o desvio padrão do programa, ΔP , para garantir que a convergência dos parâmetros e as simulações de dinâmica molecular fossem feitas utilizando o programa GROMACS.⁵²⁻⁵⁴ Para o cálculo de interações eletrostáticas foi utilizado o método PME (Particle Mesh Ewald) com um cutoff de 1.4 nm para interações de Van der Waals, cada simulação durou 5ns, a pressão foi mantida em 1 bar utilizando o barostato de Parrinello-Rahman e a temperatura foi mantida em 340K utilizando o termostato v-rescale. A temperatura de 340K foi escolhida para garantir um número maior de diferentes conformações do 5CB durante a amostragem.

4 RESULTADOS

4.1 RESULTADOS INTRAMOLECULARES

O campo de força intramolecular ajustado pelo programa JOYCE⁶⁷, já comentado na seção 3, apresenta os melhores parâmetros intramoleculares para o 5CB, os quais são mostrados na tabela abaixo.

| PARÂMETROS DE ESTIRAMENTO DO 5CB | | |
|----------------------------------|-------------------|--|
| CI | $r_0(\text{\AA})$ | $k^s (\text{kJ mol}^{-1} \text{\AA}^{-2})$ |
| N=Cn* | 0,1165 | 11342 |
| Cn-Cb | 0,1436 | 3277 |
| Cb=C1 | 0,1407 | 3023 |
| C1=C2 | 0,1392 | 3295 |
| C2=C3 | 0,1409 | 3048 |
| C3-C4 | 0,1485 | 2600 |
| C4=C5 | 0,1407 | 3010 |
| C5=C6 | 0,1395 | 3332 |
| C6=C7 | 0,1404 | 3049 |
| C7-C8 | 0,1512 | 2277 |
| C8-C9 | 0,1541 | 1942 |
| C9-C9 | 0,1532 | 2108 |
| C9-C9 | 0,1533 | 2108 |
| C9-Ct | 0,1530 | 2226 |
| C1-H1 | 0,1091 | 3374 |
| C2-H2 | 0,1091 | 3348 |
| C5-H5 | 0,1092 | 3323 |
| C6-H6 | 0,1094 | 3280 |
| C8-H8 | 0,1104 | 3063 |
| C9-H9 | 0,1105 | 2997 |
| C9-H9 | 0,1105 | 2997 |
| C9-H9 | 0,1107 | 2997 |
| C9-H9 | 0,1107 | 2997 |
| C9-H9 | 0,1106 | 2997 |
| C9-H9 | 0,1106 | 2997 |
| Ct-Ht | 0,1103 | 3104 |

Tabela 1: Parâmetros de estiramento do 5CB. * N=Cn é representado aqui como uma ligação dupla, mas apenas de uma forma pictórica. Ligações do tipo Ca=Cb e Cb=Ca foram representadas apenas por um dos pares, uma vez que são equivalentes.

Pode-se notar que as constantes de força, k^s , e o raio natural entre os átomos presentes nas ligações, r_0 , estão de acordo com o que se espera. Ligações do tipo π , que possuem um menor raio entre os átomos, apresentam uma constante de força maior devido à proximidade dos átomos e à sobreposição das funções de onda ali presentes. Ligações do tipo σ apresentam a mesma tendência, mas com constantes de força próxima às constantes de força das ligações duplas, uma vez que é mais fácil ocorrer quebra da ligação π do que da ligação σ .

Lembrando que as ligações C8-C9 e C9-C9 encontram-se próximas do anel aromático e com isso há o efeito da nuvem eletrônica do anel aromático no carbono oito, causando, assim, uma diminuição significativa na constante de força da ligação, como observado na tabela 1.

| PARÂMETROS DE DEFORMAÇÃO ANGULAR DO 5CB | | |
|---|--------------------|---|
| Cl | Θ_0 (graus) | k^B (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²) |
| N=Cn-Cb | 180 | 436 |
| C1-Cb-C1 | 119,29 | 345 |
| Cn-Cb=C1 | 120,35 | 701 |
| Cb=C1=C2 | 120,08 | 609 |
| C1=C2=C3 | 120,08 | 659 |
| C2=C3=C2 | 117,90 | 508 |
| C2=C3-C4 | 121,32 | 659 |
| C3-C4=C5 | 121,17 | 496 |
| C4=C5=C4 | 117,69 | 526 |
| C4=C5=C6 | 121,01 | 631 |
| C5=C6=C7 | 121,32 | 653 |
| C6=C7=C6 | 117,63 | 572 |
| C6=C7-C8 | 121,17 | 555 |
| C7-C8-C9 | 113,16 | 627 |
| C8-C9-C9 | 113,27 | 483 |
| C9-C9-C9 | 113,57 | 582 |
| C9-C9-Ct | 113,29 | 627 |
| Cb=C1-H1 | 119,58 | 290 |
| C2=C1-H1 | 120,34 | 354 |

(Continuação)

| PARÂMETROS DE TORÇÃO ANGULAR DO 5CB | | |
|-------------------------------------|--------------------|---|
| Cl | Θ_0 (graus) | k^B (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²) |
| C1=C2-H2 | 119,11 | 377 |
| C3=C2-H2 | 119,55 | 286 |
| C4=C5-H5 | 119,68 | 288 |
| C6=C5-H5 | 119,29 | 345 |
| C5=C6-H6 | 119,25 | 353 |
| C7=C6-H6 | 119,42 | 288 |
| C7-C8-H8 | 109,46 | 366 |
| H8-C8-C9 | 109,01 | 381 |
| C8-C9-H9 | 109,05 | 389 |
| C9-C9-H9 | 109,67 | 381 |
| C9-Ct-Ht | 111,53 | 359 |
| H8-C8-H8 | 106,47 | 343 |
| H9-C9-H9 | 105,85 | 345 |
| Ht-Ct-Ht | 107,36 | 311 |

Tabela 2: Parâmetros de torção angular do 5CB. Ligações do tipo Ca=Cb=Cc e Cc=Cb=Ca foram representadas apenas por um dos pares, uma vez que são equivalentes.

Observa-se pela tabela 2 que o ângulo das ligações θ , assim como as constantes de força k^B , estão em concordância com os valores esperados para cada tipo de ligação. Partes lineares da cadeira do 5CB, como a ligação Nitrogênio-Carbono, correspondem ao ângulo esperado de 180°; carbonos do grupo pentil ligado ao esqueleto do 5CB possuem ângulo de 107.36°, o qual corresponde ao que se espera de uma geometria tetraédrica (109.5°). Aqui, novamente vale ressaltar, que as ligações envolvendo os átomos C8-C9-C9 (vide figura 3) apresentam uma variação dos valores esperados devido ao efeito do anel aromático.

Devido ao alto número e tipos de diedros do 5CB, a separação em diferentes tabelas foi feita.

| DIEDROS RIGIDOS TRATADOS COM POTENCIAL HARMONICO | | |
|--|------------------|---|
| Cl | Φ_0 (graus) | k^T (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²) |
| C1=Cb=C1=C2 | 0,0 | 7 |
| Cb=C1=C2=C3 | 0,0 | 45 |
| C1=C2=C3=C2 | 0,0 | 30 |
| C5=C4=C5=C6 | 0,0 | 27 |

(continuação)

| DIEDROS RIGIDOS TRATADOS COM POTENCIAL HARMONICO | | |
|--|------------------|---|
| CI | Φ_0 (graus) | k^T (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²) |
| C5=C6=C7=C6 | 0,0 | 5 |
| N-Cb=C1-H1 | 0,0 | 106 |
| H1-C1=C2-H2 | 0,0 | 19 |
| H5-C5=C6-H6 | 0,0 | 11 |
| Cb-Cn—C1—C1* | 0,0 | 658 |
| C1=C2—Cb—H1* | 0,0 | 205 |
| C2=C3—C1—H2* | 0,0 | 490 |
| C2=C1—C3—H2* | 0,0 | 473 |
| C3=C2—C2—C4* | 0,0 | 318 |
| C7=C6—C6—C8* | 0,0 | 570 |
| C5=C6—C4—H5* | 0,0 | 515 |
| C6=C7—C5—H6* | 0,0 | 520 |

Tabela 3: Parâmetros de torção angular dos diedros rígidos do 5CB tratados com potencial harmônico. Diedros com * são diedros impróprios. Diedros equivalentes foram representados apenas por um exemplo, uma vez que os mesmos são equivalentes.

Pode-se notar na tabela 3 que há uma forte coerência entre os valores das constantes de força de diedros semelhantes, corroborando para o fato de que o campo de força intramolecular está descrito com uma alta precisão.

| DIEDROS FLEXIVEIS | | |
|-------------------|------------------|---|
| CI | Φ_0 (graus) | k^T (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²) |
| C2=C3-C4=C5 | 0,0 | 1.91 |
| C6=C7-C8-C9 | 0,0 | 1.39 |
| C7-C8-C9-C9 | 0,0 | 7.6 |
| C8-C9-C9-C9 | 0,0 | 6.9 |
| C9-C9-C9-Ct | 0,0 | 7.1 |
| C9-C9-Ct-Ht | 0,0 | 4.9 |

Tabela 4: Parâmetros de torção angular dos diedros flexíveis do 5CB tratados com uma s. Diedros equivalentes foram representados apenas por um exemplo, uma vez que os mesmos são equivalentes.

Tratando-se de diedros flexíveis, uma varredura rotando os diedros apresentados abaixo, de 30° em 30°, foi utilizada para todas possibilidades de rotações e de suas energias.

| Diedro | Nome |
|-------------|---------|
| C2=C3-C4=C5 | Phi |
| C7-C8-C9-C9 | Delta 1 |
| C8-C9-C9-C9 | Delta 2 |
| C9-C9-C9-Ct | Delta 3 |
| C9-C9-Ct-Ht | Delta 4 |

Tabela 5: Nomeação dos diedros que foram realizados as varreduras com uma variação de 30° por cálculo.

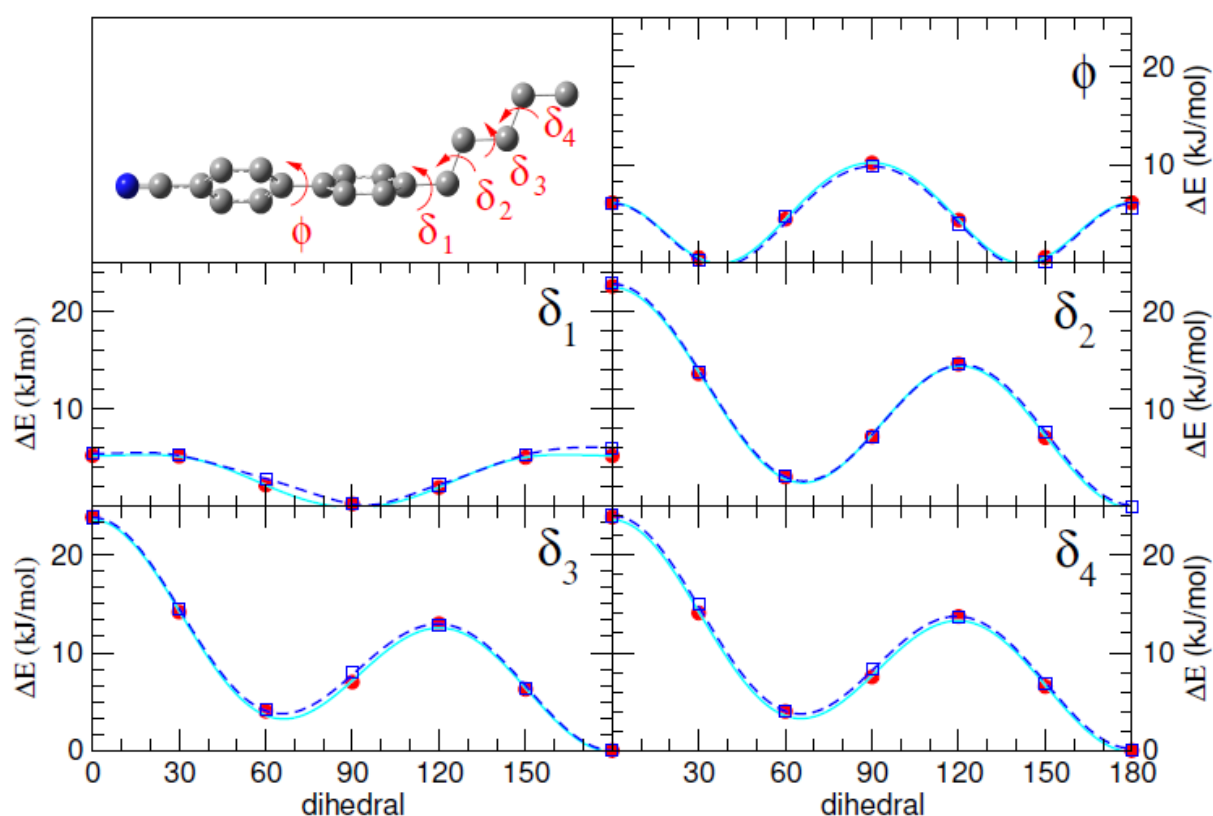


Figura 4: Comparação das varreduras feitas pelo JOYCE (pontos vermelhos), GAUSSIAN09 (Azul claro) e mecânica molecular (azul escuro).

A figura 4 mostra como se dá a variação no ângulo dos diedros do 5CB. Nota-se no diedro *phi* que os mínimos de energia se encontram entre 30 e 40 graus, o que era esperado do ângulo entre bifenila. O perfil torcional do diedro Delta1 está de acordo com o que é esperado da literatura⁶⁰, na qual a geometria mais estável é aquela em que a cadeia alquílica encontra-se formando um ângulo de 90° com o anel aromático.

Os diedros Delta 2, Delta 3 e Delta 4. Eles corroboram com o que se espera

da rotação de carbonos em uma cadeia alquílica. A geometria mais estável é aquela em que os carbonos do diedro encontram-se na conformação anti. Com isso, nota-se uma descrição acurada da geometria interna e dos possíveis graus de liberdade presentes no 5CB.

Para impedir que a cadeia alquílica se aproximasse demais dos anéis aromáticos, causando assim uma representação das estruturas não condizente com a realidade, as seguintes interações foram empregadas:

| CI | σ (nm) | ϵ (kJ/mol) |
|---------|---------------|---------------------|
| C4 - C9 | 0.3525 | 0.0500 |
| C5 - C9 | 0.3525 | 0.0500 |
| C6 - C9 | 0.3525 | 0.0500 |
| C4 - Ct | 0.3525 | 0.0500 |
| C5 - Ct | 0.3525 | 0.0500 |
| C6 - Ct | 0.3525 | 0.0500 |
| C7 - Ct | 0.3525 | 0.0500 |

Tabela 6: Interações não ligantes intramoleculares empregadas no 5CB.

Para testar a consistência do campo de força intramolecular gerado pelo JOYCE⁶⁷, duas simulações de dinâmica molecular, a vácuo, foram feitas a 298K e 1000K, para observar se haveria distorções ou quebra de ligações.

Para garantir que o campo de força intramolecular conseguisse representar o máximo possível de um sistema real, uma comparação entre os modos normais gerados pelo JOYCE⁶⁷ foi feita com os modos gerados pelo programa GAUSSIAN09 para garantir que as frequências vibracionais estivessem de acordo com o que se esperava. JOYCE⁶⁷ conseguiu reproduzir os valores de frequências vibracionais com precisão, como mostra a figura 5, obtendo um desvio padrão de apenas 81,45 cm⁻¹.

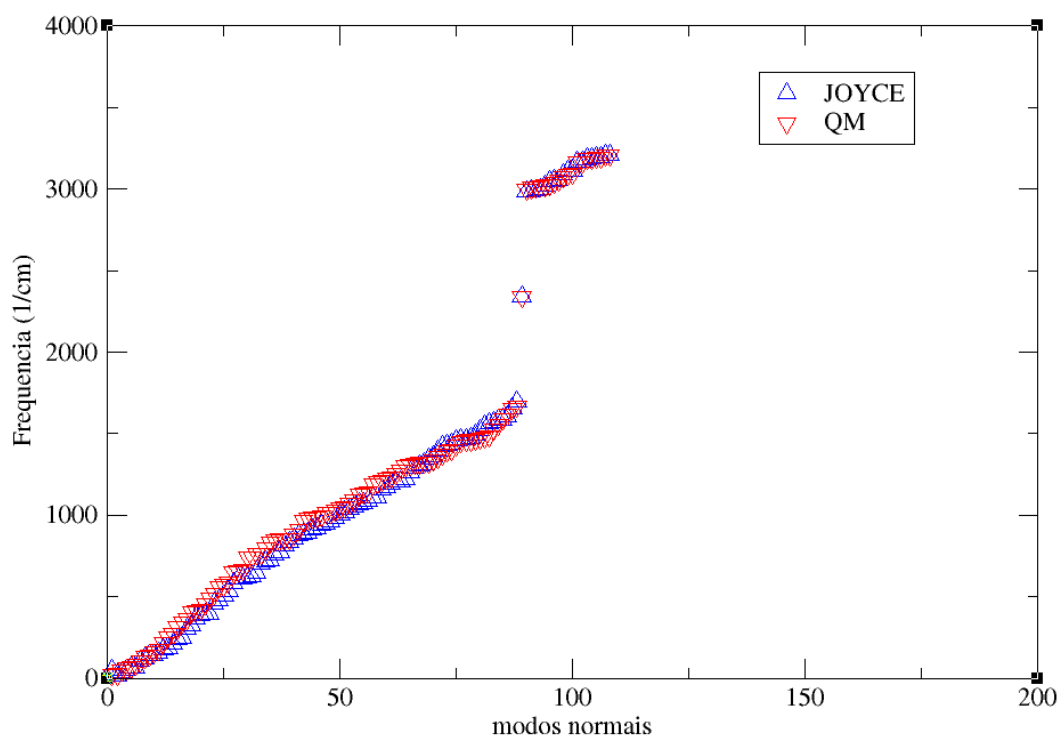


Figura 5: Comparação dos modos normais gerado pelo JOYCE e os gerados pelo GAUSSIAN09 (QM).

4.2 RESULTADOS INTERMOLECULARES

Apesar do grande uso, algumas propriedades físico-química do 5CB ainda não foram determinadas experimentalmente; a mais comum é a densidade. Por isso, as densidades de cada ciclo foram comparadas durante parametrização com a densidade experimental da fase isotrópica (ρ_I) e da fase nemática (ρ_N) para garantir que a parametrização do campo de força estivesse reproduzindo apropriadamente o observado experimentalmente.

| Ciclos | Dímeros | σ_p | ΔP | ρ |
|--------|---------|------------|------------|--------|
| 1 | 50 | 1,489 | 1,7435 | 986,64 |
| 2 | 150 | 1,308 | 3,6815 | 988,95 |
| 3 | 250 | 1,415 | 0,9675 | 983,74 |
| 4 | 350 | 1,252 | 0,8552 | 969,86 |
| 5 | 450 | 1,209 | 0,1885 | 967,54 |

Tabela 7: σ_p é o desvio padrão do PICKY em kJ/mol, ΔP é o critério de convergência, que mede a diferença (em kJ/mol) entre as IPES dos CFs de dois ciclos consecutivos, ρ é a densidade (kg/m³) a 340K.

Ao todo foram utilizados 450 dímeros diferentes para a obtenção do campo de força, pois o programa PICKY⁵⁶ compara os dímeros que estão sob seleção com todos os outros já aceitos anteriormente. Todos os dímeros selecionados foram extraídos de simulações de dinâmica molecular feitas a uma temperatura de 340K, para garantir um número maior de diferentes conformações moleculares.

Pode-se observar na tabela 7 que o desvio padrão do PICKY⁵⁶ (σ_p) não possui uma variação muito grande, pois isso é consequência do elevado número de parâmetros que o programa otimiza a cada ciclo. Uma vez que o programa compara os valores do ciclo n com os do ciclo n-1, há uma limitação imposta em cada ciclo que determina quanto cada um dos parâmetros intermoleculares podem variar.

| Ciclo | Variação máxima permitida |
|-------|---------------------------|
| 1 | 10% |
| 2 | 20% |
| 3 | 50% |
| 4 | 100% |
| 5 | 100% |

Tabela 8: Porcentagem máxima permitida em cada ciclo para a variação dos parâmetros intermoleculares. Inicialmente, os parâmetros podem variar em até 10% do seu valor inicial, aumentando para 20% no ciclo 2 e assim sucessivamente.

Essa restrição é imposta, pois o número de dímeros amostrados nos primeiros ciclos não é suficientemente grande para realizar uma análise e um ajuste dos parâmetros com precisão. Por isso, nota-se um leve aumento no desvio padrão (σ_p) entre os ciclos 2 e 3, um forte decaimento entre os ciclos 3 e 4, devido ao número de dímeros amostrados ser já suficientemente grande para o ajuste dos parâmetros.

Apesar da baixa variação em σ_p , a ferramenta usada para critério de convergência dos parâmetros é ΔP e um valor limite de 0.5 kJ/mol foram utilizados como critério para convergência do campo de força. O parâmetro ΔP analisa e compara a superfície de energia potencial do ciclo n com do ciclo (n-1) dentro de um raio mínimo definido em 2.5 Å. Com isso, é possível comparar, entre os ciclos, os valores de máximos e mínimos de energia durante a parametrização, como é mostrado na tabela abaixo:

| Ciclo 1 | | |
|--------------------------------------|---------|---------|
| Num. Pontos | 415433 | |
| Max/Min. Energia do Ciclo 0 (kJ/mol) | 236,558 | -41,962 |
| Max/Min. Energia do Ciclo 1 (kJ/mol) | 240,119 | -43,354 |
| Média de Erro Absoluto | 0,8534 | |

| Ciclo 2 | | |
|--------------------------------------|---------|---------|
| Num. Pontos | 415434 | |
| Max/Min. Energia do Ciclo 1 (kJ/mol) | 240,119 | -43,354 |
| Max/Min. Energia do Ciclo 2 (kJ/mol) | 143,947 | -46,881 |
| Média de Erro Absoluto | 0,7540 | |

| Ciclo 3 | | |
|--------------------------------------|---------|---------|
| Num. Pontos | 415435 | |
| Max/Min. Energia do Ciclo 2 (kJ/mol) | 143,947 | -46,881 |
| Max/Min. Energia do Ciclo 3 (kJ/mol) | 246,019 | -49,832 |
| Média de Erro Absoluto | 0,3551 | |

| Ciclo 4 | | |
|--------------------------------------|---------|---------|
| Num. Pontos | 415435 | |
| Max/Min. Energia do Ciclo 3 (kJ/mol) | 246,019 | -49,832 |
| Max/Min. Energia do Ciclo 4 (kJ/mol) | 203,343 | -49,538 |
| Média de Erro Absoluto | 0,3158 | |

| Ciclo 5 | | |
|--------------------------------------|---------|---------|
| Num. Pontos | 415435 | |
| Max/Min. Energia do Ciclo 4 (kJ/mol) | 203,343 | -49,538 |
| Max/Min. Energia do Ciclo 5 (kJ/mol) | 208,488 | -49,538 |
| Média de Erro Absoluto | 0,1202 | |

Tabela 9: Comparação entre máximos e mínimos das superfícies de energia potencial dos ciclos n e (n-1). Ciclo 0 é considerado apenas a etapa de equilíbrio do sistema.

Pode-se notar facilmente que há uma convergência nos valores mínimos de energia das superfícies de energia potencial, mas os valores de máximo apenas aproximam-se, não havendo a convergência para um valor exato, pois uma amostragem adequada em uma região de máximo, para obter quantificar o caráter repulsivo, ainda é um desafio para o PICKY⁵⁶, uma vez que uma região de máximo do 5CB possui estruturas relativamente complexas para os cálculos quânticos e, em alguns casos, configurações que podem não condizer com a realidade observada.

Com isso, os melhores parâmetros intermoleculares extraídos da superfície de energia potencial do ciclo 5 que descrevem o 5CB foram:

| Átomo | Carga (C) | σ (nm) | ϵ (kJ/mol) |
|-------|-----------|---------------|---------------------|
| N | -0,372456 | 0,2850 | 2,0681 |
| Cn | 0,283859 | 0,4098 | 0,0555 |
| Cb | 0,000181 | 0,2983 | 1,2887 |
| C1 | -0,160650 | 0,3275 | 0,5495 |
| C2 | -0,041693 | 0,3450 | 0,4415 |
| C3 | 0,000000 | 0,3220 | 0,1722 |
| C4 | 0,000000 | 0,3046 | 2,2970 |
| C5 | -0,145619 | 0,3651 | 0,1712 |
| C6 | -0,117825 | 0,3202 | 0,9067 |
| C7 | -0,000178 | 0,2994 | 2,3196 |
| C8 | -0,000170 | 0,4838 | 0,0050 |
| C9 | -0,006226 | 0,3672 | 0,3138 |
| Ct | -0,392512 | 0,3407 | 0,3976 |
| H1 | 0,135983 | 0,3054 | 0,0050 |
| H2 | 0,096685 | 0,2241 | 0,1161 |

| | | | |
|----|----------|--------|--------|
| H5 | 0,128180 | 0,2912 | 0,0050 |
| H6 | 0,087201 | 0,2934 | 0,0050 |
| H8 | 0,037192 | 0,2316 | 0,0967 |
| H9 | 0,017958 | 0,2966 | 0,0050 |
| Ht | 0,117766 | 0,3037 | 0,0050 |

Tabela 10: Parâmetros intermoleculares finais para os tipos de átomos do 5CB obtidos através do processo de parametrização descrito na secção 3. Nota-se que as cargas dos átomos C3 e C4 foram mantidas nulas para que o sistema possa ter carga total igual a zero.

A variação dos parâmetros intermoleculares ao longo da parametrização encontra-se no apêndice.

4.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTRUTURAIS

Nesta secção serão apresentados os cálculos das propriedades físico-químicas para o cristal líquido 5CB em diferentes condições termodinâmicas e a tentativa de determinar a região de transição *sólido* (S) -*nemático* (N) -*isotrópico* (I), pois, como já comentado na secção 2.4, sistemas líquidos cristalinos só podem ser definidos claramente por tensores de segunda ordem.

4.3.1 DENSIDADE

Apesar de não ser um parâmetro de segunda ordem, a densidade é uma informação importante para os experimentalistas. Aqui são apresentados diferentes valores de densidade que abrangem os estados sólido, nemático e isotrópico, respectivamente, conforme a figura 6.

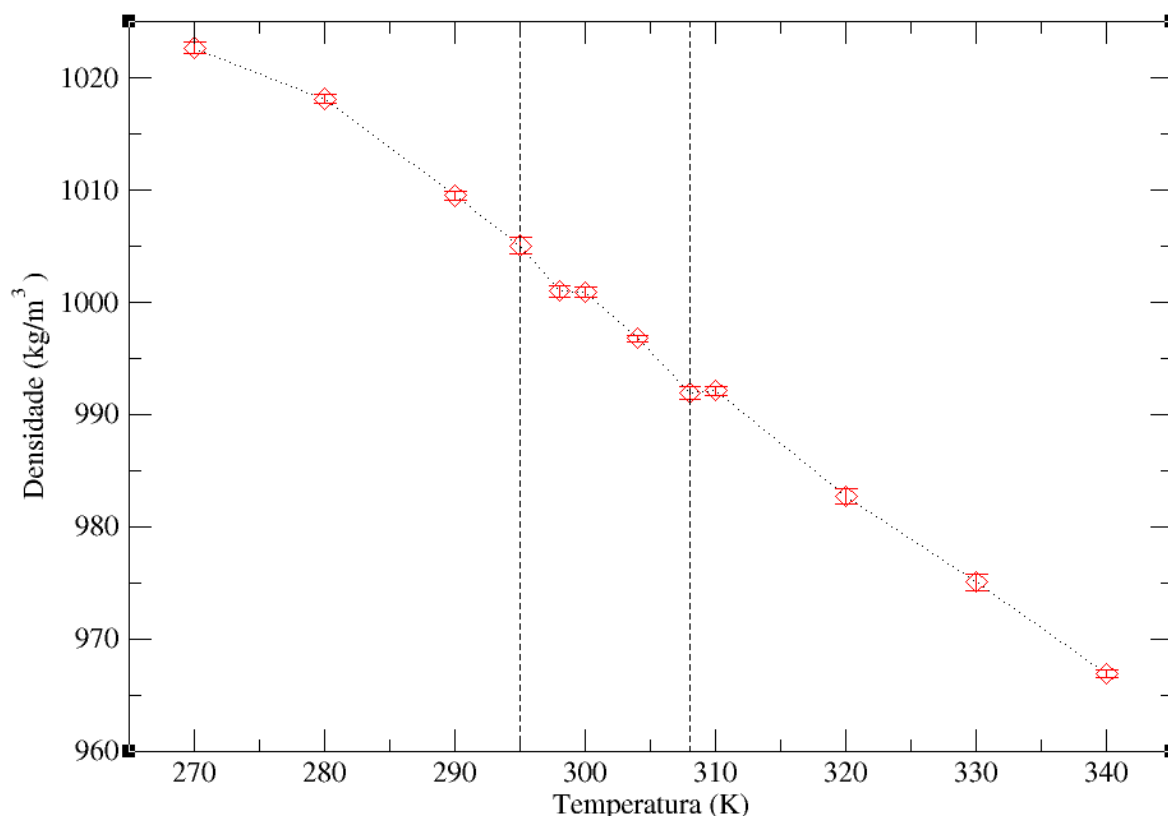


Figura 6: Avaliação da densidade do 5CB em diferentes temperaturas. As linhas tracejadas na vertical são as temperaturas de transição S-N e N-I, respectivamente. As margens de erro são tão pequenas quanto os símbolos utilizados

A Figura 6 corrobora com o que foi comentado na secção 2.4 deste trabalho, que apenas propriedades que apresentam tensores de segunda ordem conseguem identificar com clareza transições de mesofases. A curva de $\rho \times T$ é suave, apresentando uma leve variação na região nemática, o que pode servir como indicação de que pode haver uma transição nesta faixa de temperatura.

No entanto é possível comparar os valores de densidades obtidos com os valores existentes, como mostra a tabela abaixo.

| | Experimental | Ref. 59 | QMD-FF | Desvio Exp. |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------|---------|-------------|
| ρ (308K) | 1006,96 ⁶⁴ | ----- | 991,34 | 1,55 |
| ρ (300K) | 1020 ⁵⁸ | 1085 \pm 0,03 | 1000,92 | 1,87 |
| ρ (320K) | 995 ⁵⁸ | 1063 \pm 0,04 | 982,70 | 1,23 |

Tabela 11: Comparação entre as densidades geradas neste trabalho com valores anteriores. Os valores de densidades estão em kg/m³. ρ a 300 K é referente a fase nemática, ρ a 308 K corresponde a transição entre a fase nemática e isotrópica e ρ a 320 K é referente a fase isotrópica.

Pode-se notar pela tabela 11 que o erro do campo de força criado neste trabalho é menor que 2% do valor experimental, 1.87% para fase nemática, 1.23% para fase isotrópica e 1,55% da temperatura de transição nemática-isotrópica. Essa diferença entre os erros é esperada, pois o campo de força foi parametrizado considerando apenas estruturas presentes na fase isotrópica a 340 K mas a alta precisão do campo de força apresenta em diferentes estados termodinâmicos pode já ser notada.

Apesar da densidade não conseguir detectar com clareza a transição para a fase nemática, a precisão em reproduzir densidades experimentais em diferentes temperaturas daquela na qual o campo de força foi produzido é extremamente alta, considerando que a transferibilidade de parâmetros de um estado termodinâmico para outro é um problema crucial de muitos campos de força. Sendo assim, isso corrobora para a hipótese de campos de força derivados de cálculos mecânico-quânticos são independentes da temperatura e os parâmetros podem ser transferidos para diferentes estados termodinâmicos e manterem uma alta precisão.

4.3.2 VARIAÇÃO ÂNGULAR DO 5CB

Para fazer uma avaliação do movimento da estrutura do 5CB, foram definidos dois vetores ao longo da estrutura do 5CB para analisar o movimento da molécula ao longo das simulações em diferentes temperaturas, como: (i) N-C4-(ii) Ct, C7-C8-Ct. Os vetores têm o intuito de analisar como diferentes regiões do 5CB variam conforme a temperatura é alterada: (i) é referente à estrutura como um todo, e (ii) é referente apenas à região flexível.

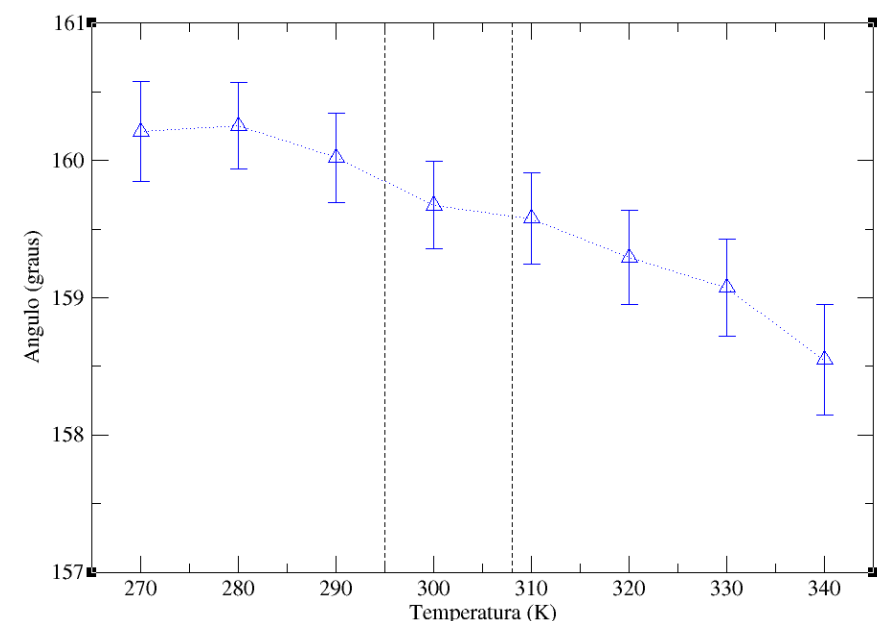


Figura 7: Variação angular do vetor formado pelos átomos N-C4-Ct função da temperatura. As linhas tracejadas na vertical indicam são as temperaturas de transição S-N e N-I, respectivamente.

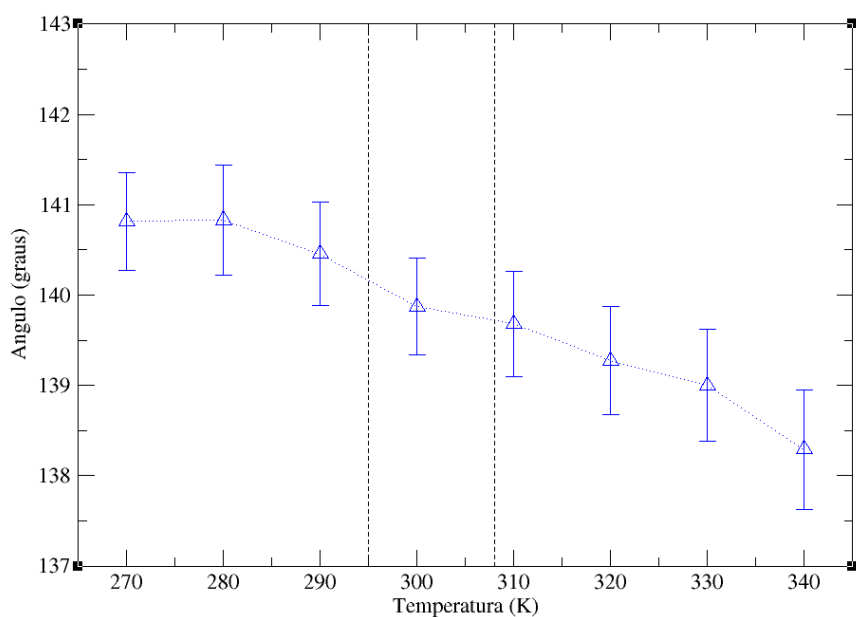


Figura 8: Variação angular do vetor formado pelos átomos C7-C8-Ct em função da temperatura. As linhas tracejadas na vertical indicam são as temperaturas de transição S-N e N-I, respectivamente.

Pode-se ver, na figura7, que o movimento da molécula como um todo não apresenta uma variação significativa até a transição da fase nemática para a fase isotrópica, pois transições envolvendo mesofases são muito suaves quando comparadas com transições entre fases, do tipo sólido – líquido. Entretanto, na figura 8 é mais notável uma variação angular da parte aquílica do 5CB, uma vez que a

mesma é a parte do 5CB que possui mais de graus de liberdade. Ainda assim, não é possível correlacionar a variação angular da cadeia perto da temperatura de transição com as mudanças de fases, mas é possível obter informações preliminares sobre um possível intervalo de transição.

4.3.3 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICO

Uma vez que cristais líquidos, como 5CB, são usados em aparelhos ótico-eletrônicos, e que os mesmos estão expostos diariamente a diferentes temperaturas, informações que relacionam volume e temperatura são importantes para a melhor utilização dos cristais líquidos. O valor de α foi computado através do coeficiente angular das curvas de $\ln(\rho)$ X T em 310,320 e 330K.

| α ($10^{-3}K^{-1}$) | Experimental ⁵⁸ | Ref. 59 | QMD-FF |
|------------------------------|----------------------------|---------|--------|
| | 0.7 | 1.3 | 0.8678 |

Tabela 12: Comparação de valores do coeficiente de expansão térmico do 5CB a 320K. O Valor experimental foi retirado da Ref.58.

A proximidade do valor de α obtido nesse trabalho e do valor experimental encontrado na literatura é extremamente alta quando comparado com o valor teórico obtido por Ivo Cacelli *et al*⁴⁴. Apesar do erro ser de 23.97% do valor experimental, o mesmo é drasticamente menor do que o valor teórico existente, que é de 85.71%.

A precisão do coeficiente de expansão térmico encontrado neste trabalho corrobora para a hipótese de que um campo de força derivado de cálculos mecânico quânticos pode ser transferido para outro estado termodinâmico sem que haja perda significativa da precisão do mesmo.

4.3.4 ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA DIFUSÃO.

Uma vez que não foi possível computar o parâmetro de segunda ordem (P_2), optou-se por identificar a transição de fases pela estabilidade de cada uma das fases. Para isso, foi computada a energia de ativação para difusão de cada uma das fases do 5CB. Sabe-se que:

$$D = D_0 e^{-\Delta H_m / RT} \quad (47)$$

Então, pode-se achar a energia de ativação para difusão (Q) através da equação abaixo:

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{Q}{RT} \quad (48)$$

Pode-se achar a energia de ativação para difusão de cada fase computando o gráfico $\ln(D) \times 1/T$.

Se o 5CB segue um regime Fickiano, o gráfico de $\ln(D) \times 1/T$ deve apresentar uma reta, não mostrando diferença na energia de ativação para difusão de cada uma das fases. Caso o 5CB não siga o regime de Fick, será possível identificar diferenças na energia de ativação para difusão perto da transição de cada fase, como é mostrado na figura 9.

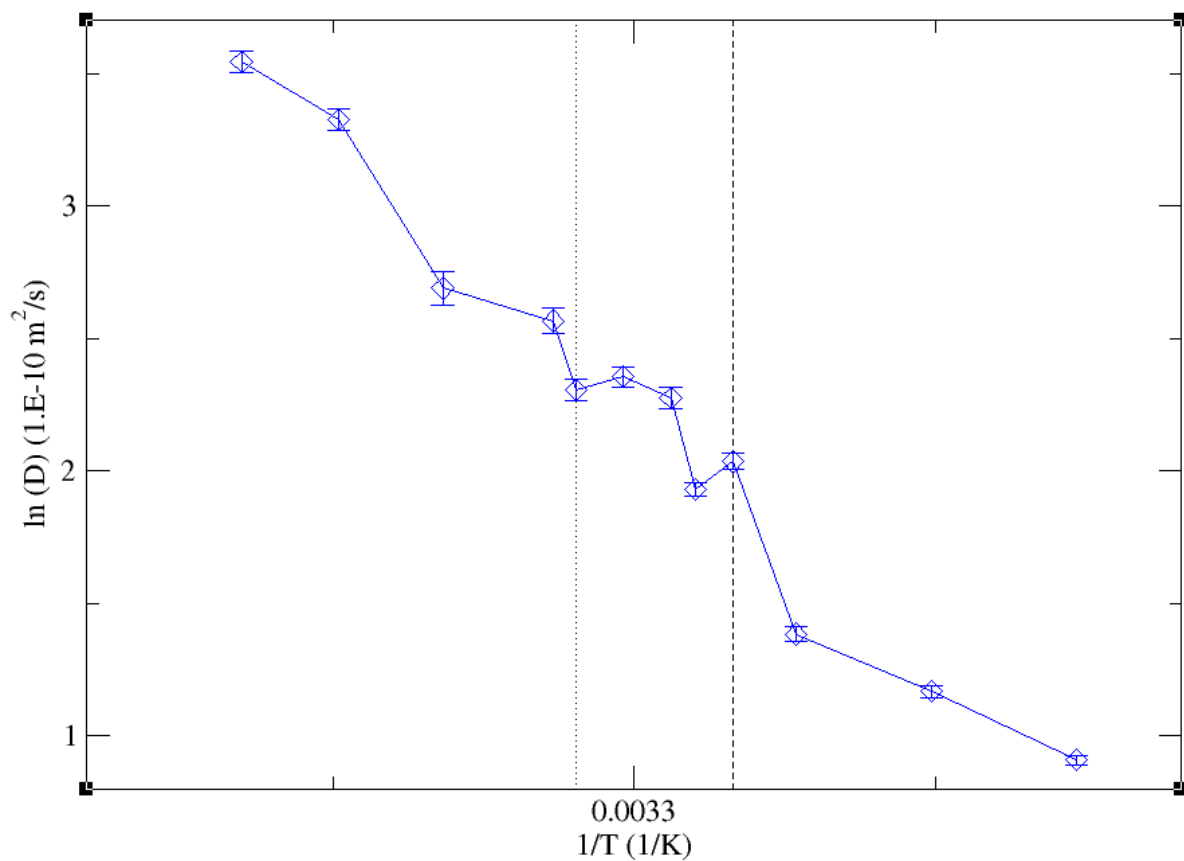


Figura 9: Variação da energia de ativação para difusão em diferentes temperaturas. A unidade de $\ln(D)$ está em $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para facilitar a visualização. As linhas tracejadas na vertical indicam as temperaturas de transição S-N e N-I, respectivamente.

Com isso, pode-se identificar que há uma diferença significativa na energia de ativação para difusão de cada fase, podendo notar com clareza que há uma transição Sólido- Nemático e Nemático- Líquido Isotrópico perto da região de transição experimental.

Os coeficientes de difusão foram extraídos da parte linear do MSD e computados através da relação de Einstein.

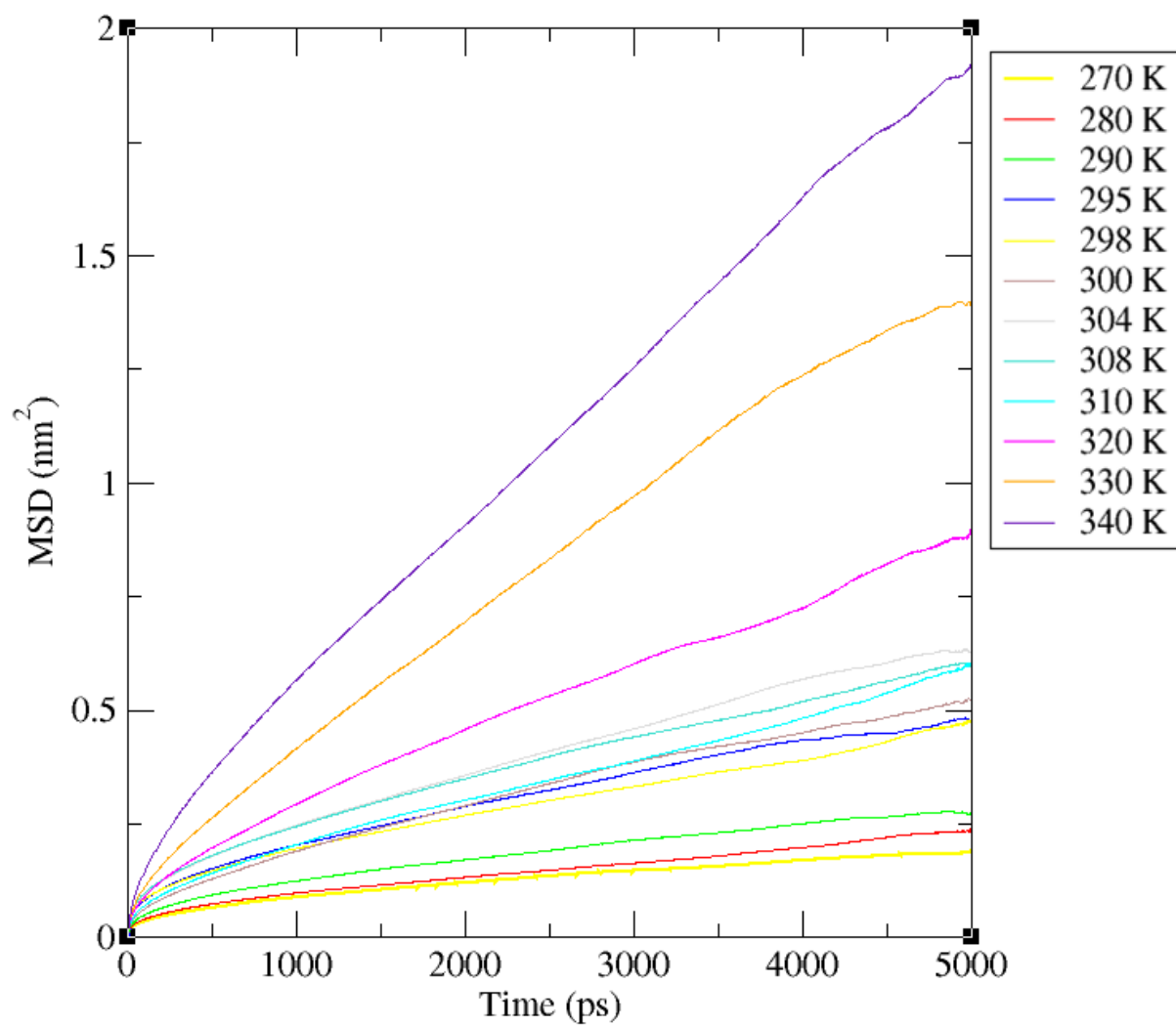


Figura 10: MSD do 5CB em diferentes temperaturas.

5 CONCLUSÃO

Durante este trabalho foram testadas, pela primeira vez, as metodologias dos programas JOYCE e PICKY em um sistema líquido cristalino de tamanho elevado. Devido ao elevado tamanho da molécula do 5CB, uma descrição mecânico-quântica acurada de toda região intramolecular não era viável há alguns anos atrás.

Estudos anteriores utilizando o JOYCE na molécula de 5CB só foram possíveis, pois houve a implementação do método de fragmentação (FRM)⁶⁰. Porém, devido ao recente avanço computacional, foi possível realizar a parametrização da molécula inteira e obter um campo de força intramolecular mais realístico.

Outro ponto que contribui para o campo de força intramolecular mais realístico foi o tratamento dado às frequências vibracionais, a implementação de diedros rígidos com o potencial harmônico, a expansão por série de Fourier dos diedros flexíveis e a adição de funções cossenos mostrou bons resultados para as frequências vibracionais, quando comparadas com as geradas pelo GAUSSIAN09. Os resultados mostraram que campos de forças derivados de cálculos quânticos podem descrever com consistência sistemas complexos, pois frequências vibracionais negativas não são ignoradas na parametrização.

Pode-se notar que todas as curvas apresentaram uma alta concordância dos valores gerados pelo JOYCE, GAUSSIAN09 e as mecânicas moleculares realizadas. Encontrou-se o comportamento esperado para uma cadeia alquílica ligada a um anel aromático e uma cadeira alquilcanormal.

Dessa forma, a implementação do JOYCE na molécula do 5CB, sem utilizar o método de fragmentação, mostrou-se bastante eficiente e precisa na descrição intramolecular do sistema e pode ser feita sem elevados recursos computacionais.

O processo de parametrização do campo de força intermolecular pelo programa PICKY mostrou-se mais complexo, pois nunca tinha sido aplicado para sistemas com o tamanho do 5CB. Porém o programa mostrou-se eficaz na obtenção dos parâmetros intermoleculares, pois houve a convergência do desvio padrão (σ_p) e apresentou valor de ΔP bastante baixo na comparação entre as superfícies de energia

potencial. A comparação entre os mínimos e máximos mostrou-se consistente, uma vez que houve a convergência dos valores de mínimo entre os ciclos e uma boa aproximação entre os valores de máximo nos ciclos finais.

Com isso, os parâmetros obtidos para o 5CB puderam ser considerados de alta confiança, pois reproduziram com alta precisão os valores de densidade experimental, tanto na fase nemática quanto na fase isotrópica. Além disso, o campo de força mostrou ser independente da temperatura que é utilizada na simulação, pois foi parametrizado a 340K, mas pode reproduzir com alta precisão propriedades em diferentes temperaturas.

Dessa forma, o campo de força gerado pelo PICKY mostrou que os parâmetros gerados por ele podem ser transferíveis, sem alterar muito o resultado, de um estado termodinâmico A para um estado B, ao passo que a transferibilidade de parâmetros em campos de forças não derivados de cálculos quânticos é uma grande limitação dos mesmos, podendo acarretar resultados muito afastados dos valores experimentais.

Apesar de não haver muitos valores experimentais para o 5CB isolado, a concordância dos valores experimentais com os dados gerados pelo campo de força neste trabalho foi alta. Mostrando, assim, que o campo de força é independente da temperatura em que a simulação será efetuada.

Além disso, a transição entre as fases sólida, nemática e líquida isotrópica conseguiu ser detectada com precisão através da energia de ativação para difusão das diferentes fases, corroborando mais ainda para a hipótese de que campos de força derivados de cálculos mecânico quânticos são independentes da temperatura.

Foi possível mostrar que campos de força derivados de cálculos mecânico quânticos podem possuir parâmetros transferíveis e podem ser aplicados em sistemas líquido-cristalinos, uma vez que os mesmos apresentam um alto grau de complexibilidade em termos de simulação computacional.

A aplicação de campos de força, semelhantes ao criado neste trabalho, em sistemas líquido cristalinos pode ser de extrema importância para a melhor descrição dos mesmos, pois a necessidade de obtenção de parâmetros que consigam lidar com sistemas semelhantes ao 5CB ou maiores que ele ainda é grande. Podendo assim

abrir uma porta para simulação mais precisa de sistemas maiores, auxiliando ainda mais no estudo desses sistemas e reduzindo o gasto experimental com tais reagentes.

Pretende-se estender este trabalho ao ampliar o programa *MePhAn* (Meso Phase Analyzer), o qual foi originalmente desenvolvido por Giacomo Prampolini, para aplicação na determinação de transições de mesofases, uma vez que o programa atualmente lê diferentes trajetórias, mas não as geradas pelo GROMACS.

Tem-se o intuito de parametrizar novos campos de força para outros cristais líquidos com as metodologias testadas neste trabalho e utilizar, posteriormente, o *MePhAn* para conseguir uma descrição teórica completa de diferentes cristais líquidos.

Por fim, este trabalho mostrou que as metodologias de parametrização do campo de força com os programas JOYCE e PICKY possuem uma alta precisão na utilização em sistemas com um elevado número de átomos e na descrição de sistemas líquidos cristalinos através de simulações de dinâmica molecular, podendo, assim, serem aplicadas futuramente em outros sistemas de interesse químico.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Geelhaar, T.; Griesar, K.; Reckmann, B. *125 years of Liquid Crystals- A scientific Revolution in the Home*. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 2–14.
2. Knoll, P.; M, Kelker,; H. Lehmann, O. *Erforscher der flüssigen Kristalle*, 1988.
3. Krauch, C. *Die Prüfung chemischer Reagentien auf Reinheit*, Brill, Darmstadt, 1888.
4. Fergason, J. US 3, 114, 836, 1963.
5. Stewart, G. T. Liquid Crystals in Biology I. Historical, Biological and Medical aspects. *Liq. Cryst.* 30(5), 541-557, 2004.
6. Woltman, S. J.; Crawford, G. P.; Jay, G. D. *Liquid Crystals: Frontiers in Biomedical Applications* (World Scientific, Hackensack), 2007.
7. Woltman, S. J.; Jay, G. D.; Crawford, G. P. Liquid-Crystal Materials find a new order in Biomedical Applications. *Nat. Mater.* 6, 929-938, 2007.
8. Hussain, A.; Pina, A. S.; Roque, A. C. A. Bio-recognition and Detection using Liquid Crystals. *Biosens. Bioelectron.* 25,1-8, 2009.
9. Lagerwall, J. P. F.; Scalia, G. A new Era for Liquid Crystal research: Applications of Liquid Crystals in soft matter nano-,bio-and microtechnology. *Curr. Appl.* 12, 1387-1412 , 2012.
10. Brake, J. M.; Daschner, M. K.; Luk, Y. Y. *et al.* Biomolecular interactions a phospholipid-decorated surfaces of liquid crystals. *Science* 302, 2094-2097, 2003.
11. Luk, Y. Y.; Tingey, K. A.; Kickson *et al.* Imagin the binding ability of proteins immobilized on surfaces with different orientations by using liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9024-9032, 2004.
12. Tingey, M. L.; Wilyana, S.; Snodgrass, E. J. *et al.* Imaging the affinity microcontact printed proteins by using liquid crystals. *Langmuir* 20, 6818-6826, 2004.

13. Clare, B. H.; Abbott, N. L. Orientations of Nematic Liquid Crystals on surfaces presenting controlled densities of peptides: Amplification of protein-peptide binding events. *Langmuir* 21, 6451-6461, 2005.
14. Lockwood, N. A.; Mohr, J. C.; Ji, L. *et al.* Thermotropic liquid crystals as substrates for imaging the reorganization of matrigel by huma embryonic stem cells. *Adv. Funct. Mater.* 16, 618-624, 2006.
15. Price, A. D.; Schwartz, D. K. DNA hybridization-induced reorientation of liquid crystal anchoring at the nematic liquid crystal/Aqueous interface. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 8188-8194, 2008.
16. Sivakumar, S.; Wark, K. L.; Gupta *et al.* Liquid Crystal emulsions as the basis of biological sensor for the optical detection of bacteria and viruses. *Adv. Funct. Mater.* 19, 2260-2265, 2009.
17. Chen, C. H.; Yang, K. L., Detection and quantification of DNA absorbeb on solid surfaces by using liquid crystals. *Langmuir* 26(3), 1427-1430, 2010.
18. Freddolino P.; Arkhipov A.; Larson SB.; McPherson A.; Schulten K., Molecular dynamics simulation of the Satellite Tobacco Mosaic Virus (STMV), *Structure*, 14:437-449, 2006.
19. Maximova, T.; Moffatt, R.; Maa, B.; Nussinov, R.; Shehu, A., Principles of Overview of Sampling Methods for Moedeling Macromolecular Structure and Dynamics. *PLoS Comput Biol* 12(4): e1004619, 2016.
20. Hobza, P.; Zahradnk, R.; Mller-Dethlefs, K., The World of Non-Covalent Interactions: 2006. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 71 (4), 443—53, 2006.
21. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons : Chichester, 1999; Vol. 1.
22. Bielscki, E.; Böes, E., S.; Stassen, H.; de Andrade, J. Techniques for force field parametrization, 2010
23. Cacelli, I.; Gaetani, D. L.; Prampolini, G.; Tani, A. Liquid Crystal Propertis of the *n*-Alkyl-Cyanobiphenyl Series from Atomistic Simulations with *Ab Initio* Derived Force Fields. *J. Chem. Theory Comput.* 3,1803–1817, 2007.
24. Grimme, S. A General Quantum Mechanically Derived Force Field (QMDF) for Molecules and Condensed Phase Simulations. *J. Chem. Theory Comput.* 10, 4497-4514, 2014.

25. Maple, J. R.; Dinur, U.; Hangler, A. T. Derivation of Force Field for molecular mechanics and dynamics from *Ab Initio* energy surfaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 85, 5350, 1988.
26. Yang L, Tan CH, Hsieh MJ, Wang J, Duan Y, Cieplak P, Caldwell J, Kollman PA, Luo R. New-generation amber united-atom force field. *Phys Chem B.* Jul 6;110(26):13166-76, 2006.
27. Wang, J.; Wolf, R.; M.; Cadwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. Development and testing of a general amber force field. *J. Comput. Chem.* 25, 1157, 2004.
28. Tiberio, G.; Muccioli, L.; Berardi, R.; Zannoni, C. Towards in Silico Liquid Crystals. Realistic Transition Temperatures and Physical Properties for n-Cyanobiphenyls via Molecular Dynamics Simulations. *Chem. Phys. Chem.* 10,125, 2009.
29. Amovilli, A.; Cacelli, I.; Cinacchi, G.; De Gaetani, L.; Prampolini, G.; Tani, A. Structure and Dynamics of mesogens using intermolecular potentials derived from *Ab Initio* calculations. *Theor. Chim. Acc.* 117, 885, 2007.
30. Margenau, H.; Kestner, N. *Theory of Intermolecular Forces*, Pergamon Press, Branswheig, 1969.
31. McWeeny, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, San Diego, 1976.
32. Buckingham, A. Basic Theory of Intermolecular Forces: Application to Small molecules, in *Intermolecular-Interaction: from Diatomic to Biopolymers*, edited by B. Pullman, John Wiley & Sons, Bath, 1978.
33. McWeeny, R.; Magnasco, A.; Theoretical treatment of Large Molecules and their Interaction, in *Theoretical Models of Chemical Bonding*, edited by Z.B. Maksic, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
34. Jeziorski, B.; Szalewicz, K.; Moszynski, R. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes. *Chem. Rev.* 94 (7), 1994.
35. Kaplan, I. Non-Additivity of Molecular Interactions: Application to Atomic Clusters, *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, edited by S. Wilson, P. F. Bernath and R. McWeeni, Wiley, Chichester, West Sussex, England, 2003.

36. Morse, P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.* 34, 57, 1929.
37. Friedel, G. *Les états mesomorphes de la matière*. *Ann. Phys.* 18, 273. 1992.
38. Collings, P. *Liquid Crystals- Nature's Delicate Phase of Matter*, Adam Hilger, Bristol, 1993.
39. Priestley, E.; Wojtowicz, P.; Sheng, P. *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, 1974.
40. Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1977.
41. Collings, P.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*, Adam Hilger, Bristol, 1997.
42. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
43. Cacelli, I.; Prampolini, G.; Tani, A. Atomistic Simulation of a Nematogen Using a Force Field Derived from Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. B.* 109 (8), 31-35-3538, 2005.
44. Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11225-11236, 1996.
45. Jorgensen, W. L.; McDonald, N. A. Development of an All-Atom Force Field for Heterocycles. Properties of Liquid Pyridine and Diazenes. *Theochem* 424, 145-155, 1998.

46. Jorgensen, W. L.; McDonald, N. A. Development of an All-Atom Force Field for Heterocycles. Properties of Liquid Pyrrole, Furan, Diazoles, and Oxazoles. *J. Phys. Chem. B* 102, 8049-8059, 1998.
47. Rizzo, R.C.; Jorgensen, W. L. OPLS All-Atom Model for Amines: Resolution of the Amine Hydration Problem. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 4827-4836, 1999.
48. Price, M. L.; Ostrovsky, D.; Jorgensen, W. L. Gas-Phase and Liquid-State Properties of Esters, Nitriles, and Nitro Compounds with the OPLS-AA Force Field. *J. Comp. Chem*, 22, 1340-1352, 2001.
49. Watkins, E. K.; Jorgensen, W. L. Perfluoroalkanes: Conformational Analysis and Liquid-State Properties from AB Initio and Monte Carlo Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 105, 4118-4125, 2001.
50. Kaminski, G.; Friesner, R. A.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA Force Field for Proteins via Comparison with Accurate Quantum Chemical Calculations on Peptides. *J. Phys. Chem. B*, 105, 6474-6487, 2001.
51. Berendsen, H.J.C.; van der Spoel, D.; van Drunen, R., GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation, *Comp. Phys. Comm.* 91, 43-56, 1995.
52. Lindahl, E., Hess, B. and van der Spoel, D., GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis, *J. Mol. Mod.* 7 (2001) 306-317.
53. Copyright (c) 1991-2000, University of Groningen, The Netherlands.
Copyright (c) 2001-2015, The GROMACS development team at Uppsala University, Stockholm University and the Royal Institute of Technology, Sweden.
54. Prampolini, G.; Livotto, P. R.; Cacelli, I. Accuracy of Quantum Mechanically Derived Force-Fields Parameterized from Dispersion-Corrected DFT Data: The Benzene Dimer as a Prototype for Aromatic Interactions. *J. Chem. Theory Comput.*, 11(11). 5182-5196, 2015.
55. Cacelli, I.; Cimoli, A.; Livotto, P. R.; Prampolini, G. Na automated approach for the parametrization of accurate intermolecular force-fields: Pyridine as a case study. *J. Comp. Chem*, 33, 1055, 2012.
56. Spöner, J.; Leszczynski, J.; Hobza, P., Base stacking in cytosine dimer. A comparison of correlated ab initio calculations with three empirical potential

- models and density functional theory calculations. *J. Comput. Chem.* 17 (7), 841—850, 1996.
57. Hobza, P.; Zahradnik, R., Intermolecular interactions between medium-sized systems. Nonempirical and empirical calculations of interaction energies. Successes and failures. *Chem. Rev.*, 88 (6), 871—897, 1988.
 58. Sandmann, M.; Hamann, F.; Würflinger, A.; PVT and DTA measurements on trans-4-n-Hexyl-(4'-Cyanophenyl)-Cyclohexane (6PCH) up to 300Mpa. *Z. Naturforsch.*, 52, 739, 1997.
 59. Cacelli, I.; Cimoli, A.; De Gaetani, L.; Prampolini, G.; Tani, A. Chemical Detail Force Field for Mesogenic Molecules, *J. Chem. Theory Comput.*, 5, 1865-1876, 2009.
 60. Cinacchi, G.; Prampolini, G. DFT study of Torsional Potential in Ethylbenzene and Ethoxybenzene: The Smallest Prototypes of Alkyl- and Alkoxy- Aryl Mesogens. *J. Phys. Chem.* 107, 5228-5232, 2007.
 61. O'Boyle, N.; M. Banck, M.; James, C. A.; Morley, C.; Vandermeersch, T.; Hutchison, G. R. Open babel: An open chemical tollbox. *J. Chem. inf.* 3:33,2011.
 62. Akin-Ojo, O.; Song, Y.; Wang, F. *J. Chem. Phys.* 129, 64108, 2008.
 63. Cacelli, I.; Cinacchi, G.; Prampolini, G.; Tani, A. *J. Am. Chem. Soc.* 126,14278, 2004.
 64. Deschamps, J.; Martin Trusler, J. P.; Jackson, G. Vapor Pressure and Density of Thermotropic Liquid Crystals: MBBA, 5CB, and Novel Fluorinated Mesogens. *J. Chem. Phys. B.* 112,3918-3926,2008.
 65. Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 126, 014101, 2007.
 66. Parrinello, M.; Rahman, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 51,7182, 1981.
 67. Cacelli, I.; Prampolini, G. Parametrization and Validation of Intramolecular Force Fields Derived From DFT Calculations. *J. Chem. Theory Comput.*, 3(5), 1803-1817,2007.

APÊNDICE

APÊNDICE A- Parametros intermoleculares para o 5CB em cada ciclo da parametrização.

- Ciclo 0:

| Átomo | Carga (C) | σ (nm) | ϵ (kJ/mol) |
|-------|-----------|---------------|---------------------|
| N | -0,430 | 0,3200 | 0,71128 |
| Cn | 0,395 | 0,3650 | 0,62760 |
| Cb | 0,035 | 0,3550 | 0,29288 |
| C1 | -0,115 | 0,3550 | 0,29288 |
| C2 | -0,115 | 0,3550 | 0,29288 |
| C3 | 0,000 | 0,3550 | 0,29288 |
| C4 | 0,000 | 0,3550 | 0,29288 |
| C5 | -0,115 | 0,3550 | 0,29288 |
| C6 | -0,115 | 0,3550 | 0,29288 |
| C7 | -0,115 | 0,3550 | 0,29288 |
| C8 | -0,005 | 0,3500 | 0,27614 |
| C9 | -0,120 | 0,3500 | 0,27614 |
| Ct | -0,180 | 0,3500 | 0,27614 |
| H1 | 0,115 | 0,2420 | 0,12552 |
| H2 | 0,115 | 0,2420 | 0,12552 |
| H5 | 0,115 | 0,2420 | 0,12552 |
| H6 | 0,115 | 0,2420 | 0,12552 |
| H8 | 0,060 | 0,2500 | 0,12552 |
| H9 | 0,060 | 0,2500 | 0,12552 |
| Ht | 0,060 | 0,2500 | 0,12552 |

- Ciclo 1:

| Átomo | Carga (C) | σ (nm) | ϵ (kJ/mol) |
|-------|-----------|---------------|---------------------|
| N | -0,461949 | 0,3352 | 0,7824 |
| Cn | 0,358178 | 0,3295 | 0,6900 |

| | | | |
|----|-----------|--------|--------|
| Cb | 0,031737 | 0,3352 | 0,3222 |
| C1 | -0,125547 | 0,3312 | 0,3222 |
| C2 | -0,125547 | 0,3425 | 0,3222 |
| C3 | 0,00000 | 0,3805 | 0,3222 |
| C4 | 0,00000 | 0,3423 | 0,3222 |
| C5 | -0,102720 | 0,3479 | 0,3222 |
| C6 | -0,110953 | 0,3398 | 0,3222 |
| C7 | -0,125547 | 0,3541 | 0,3222 |
| C8 | -0,005459 | 0,3150 | 0,3038 |
| C9 | -0,120085 | 0,3268 | 0,2485 |
| Ct | -0,160780 | 0,3150 | 0,2485 |
| H1 | 0,127453 | 0,2260 | 0,1381 |
| H2 | 0,127453 | 0,2280 | 0,1381 |
| H5 | 0,120066 | 0,2349 | 0,1381 |
| H6 | 0,127453 | 0,2597 | 0,1381 |
| H8 | 0,054407 | 0,2647 | 0,1130 |
| H9 | 0,056743 | 0,2640 | 0,1130 |
| Ht | 0,066497 | 0,2433 | 0,1130 |

- Ciclo 2:

| Átomo | Carga (C) | $\sigma(\text{nm})$ | ϵ (kJ/mol) |
|-------|-----------|---------------------|---------------------|
| N | -0,416332 | 0,2682 | 0,6303 |
| Cn | 0,279859 | 0,3443 | 0,8280 |
| Cb | 0,024782 | 0,3480 | 0,3866 |
| C1 | -0,131990 | 0,3311 | 0,3866 |
| C2 | -0,103828 | 0,3503 | 0,3864 |
| C3 | 0,000000 | 0,3369 | 0,3866 |
| C4 | 0,000000 | 0,3400 | 0,3866 |
| C5 | -0,084869 | 0,3220 | 0,3866 |
| C6 | -0,100796 | 0,3375 | 0,3866 |
| C7 | -0,103314 | 0,3459 | 0,3866 |

| | | | |
|----|-----------|--------|--------|
| C8 | -0,004528 | 0,3098 | 0,3618 |
| C9 | -0,098868 | 0,3238 | 0,1988 |
| Ct | -0,198560 | 0,2520 | 0,1988 |
| H1 | 0,148560 | 0,2383 | 0,1105 |
| H2 | 0,119098 | 0,2268 | 0,1105 |
| H5 | 0,103347 | 0,2438 | 0,1657 |
| H6 | 0,099040 | 0,2345 | 0,1657 |
| H8 | 0,042636 | 0,2591 | 0,0904 |
| H9 | 0,057358 | 0,2591 | 0,0904 |
| Ht | 0,062719 | 0,2572 | 0,0904 |

-Ciclo 3:

| Átomo | Carga (C) | σ (nm) | ϵ (kJ/mol) |
|--------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| N | -0,376308 | 0,2893 | 0,9313 |
| Cn | 0,257818 | 0,3474 | 1,2364 |
| Cb | 0,014238 | 0,2748 | 0,5780 |
| C1 | -0,122029 | 0,3486 | 0,2163 |
| C2 | -0,044753 | 0,3389 | 0,5796 |
| C3 | 0,000000 | 0,2582 | 0,5796 |
| C4 | 0,000000 | 0,3243 | 0,5799 |
| C5 | -0,108472 | 0,3337 | 0,5799 |
| C6 | -0,086654 | 0,3270 | 0,5451 |
| C7 | -0,044412 | 0,3142 | 0,5799 |
| C8 | -0,002216 | 0,3522 | 0,3139 |
| C9 | -0,086716 | 0,3536 | 0,1920 |
| Ct | -0,253740 | 0,3398 | 0,0994 |
| H1 | 0,100705 | 0,2564 | 0,0553 |
| H2 | 0,114740 | 0,2337 | 0,0553 |
| H5 | 0,083324 | 0,2407 | 0,0828 |
| H6 | 0,079265 | 0,2450 | 0,0828 |
| H8 | 0,046956 | 0,2716 | 0,0452 |

| | | | |
|----|----------|--------|--------|
| H9 | 0,048993 | 0,2699 | 0,0455 |
| Ht | 0,081549 | 0,2469 | 0,0717 |

-Ciclo 4:

| Átomo | Carga (C) | σ (nm) | ϵ (kJ/mol) |
|-------|-----------|---------------|---------------------|
| N | -0,373465 | 0,2883 | 1,8626 |
| Cn | 0,285593 | 0,3827 | 0,1441 |
| Cb | 0,000196 | 0,3022 | 1,0559 |
| C1 | -0,161396 | 0,3326 | 0,4326 |
| C2 | -0,045871 | 0,3413 | 0,5033 |
| C3 | 0,000000 | 0,3045 | 0,2939 |
| C4 | 0,000000 | 0,3163 | 1,1564 |
| C5 | -0,126688 | 0,3498 | 0,3435 |
| C6 | -0,119365 | 0,3133 | 1,0542 |
| C7 | -0,000204 | 0,3070 | 1,1598 |
| C8 | -0,000136 | 0,4328 | 0,0333 |
| C9 | -0,036372 | 0,3577 | 0,3835 |
| Ct | -0,379709 | 0,3428 | 0,1988 |
| H1 | 0,132411 | 0,3025 | 0,0059 |
| H2 | 0,111663 | 0,2297 | 0,0746 |
| H5 | 0,108606 | 0,2931 | 0,0054 |
| H6 | 0,077417 | 0,2969 | 0,0057 |
| H8 | 0,043849 | 0,2392 | 0,0904 |
| H9 | 0,030063 | 0,3048 | 0,0050 |
| Ht | 0,118404 | 0,2793 | 0,0097 |